

**White, outstandingly sealable biaxially oriented coextruded polyester film, useful for the packaging of light and/or air sensitive foodstuffs, contains cycloolefin copolymer**

**Patent number:** DE10030239  
**Publication date:** 2002-01-03  
**Inventor:** PEIFFER HERBERT (DE); KLIESCH HOLGER (DE); MURSCHALL URSULA (DE); HILKERT GOTTFRIED (DE)  
**Applicant:** MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH (DE)  
**Classification:**  
- **international:** B32B27/08; B32B27/18; B32B27/32; B32B27/36; C09D5/18; C09D5/32; C08K5/3492; C08K5/49; B29D7/01; B29C47/06; B29C59/00  
- **european:** B29C47/06B; B29C55/02B; B29C59/00B; B32B27/18; B32B27/36; C08K5/34; C08K5/51; C08L67/02  
**Application number:** DE20001030239 20000620  
**Priority number(s):** DE20001030239 20000620

[Report a data error here](#)

**Abstract of DE10030239**

On addition of a cycloolefin copolymer to a white, sealable biaxially oriented UV stabilized and coextruded polyester film containing at least one thermoplastic base layer B and a sealable thermoplastic top layer A, where at least the base layer B contains a cycloolefin copolymer, and the film contains at least one UV stabilizer and at least one fire protection agent, a white opaque film can be obtained, of precisely controlled degree of whiteness and opacity. On addition of a cycloolefin copolymer (COC) to a white, sealable biaxially oriented UV stabilized and coextruded polyester film containing at least one thermoplastic base layer B and a sealable thermoplastic top layer A, where at least the base layer B contains a cycloolefin copolymer (COC), in amount 2-60 wt.% relative to the weight of base layer B, where the glass transition temperature Tg of the COC is 70-270 deg C, and the film contains at least one UV stabilizer and at least one fire protection agent (FPA), which is metered directly to the polyester material as a master batch during film preparation, as also is the UV stabilizer, a white opaque film can be obtained, of precisely controlled degree of whiteness and opacity. An Independent claim is included for preparation of the polyester film by coextrusion and liquefying of individual layers of the polymer or polymer mixture, pressing of the melts simultaneously through a flat nozzle (wide slit nozzle), feeding of the pressed multilayer film to one or more rollers, and biaxial stretching and thermal fixing of the pre-film obtained, which is then subjected optionally to corona or flame treatment

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND

DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

## Offenlegungsschrift

(10) DE 100 30 239 A 1

(51) Int. Cl. 7:

B 32 B 27/08

B 32 B 27/18

B 32 B 27/32

B 32 B 27/36

C 09 D 5/18

C 09 D 5/32

C 08 K 5/3492

C 08 K 5/49

B 29 D 7/01

B 29 C 47/06

B 29 C 59/00

## (71) Anmelder:

Mitsubishi Polyester Film GmbH, 65203  
Wiesbaden, DE

## (74) Vertreter:

Zounek, N., Dipl.-Ing., Pat.-Ass., 65203 Wiesbaden

## (72) Erfinder:

Peiffer, Herbert, Dr., 55126 Mainz, DE; Kliesch,  
Holger, Dr., 55252 Mainz-Kastel, DE; Murschall,  
Ursula, Dr., 55283 Nierstein, DE; Hilkert, Gottfried,  
Dr., 55291 Saulheim, DE**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Weiße, siegelfähige, UV stabilisierte, schwer entflammbar, biaxial orientierte, koextrudierte Polyesterfolie mit Cycloolefincopolymer(COC), Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine weiße, siegelfähige, UV stabilisierte und schwer entflammbar, biaxial orientierte, koextrudierte Polyesterfolie, die mindestens eine Basisschicht B und mindestens eine siegelfähige Deckschicht A umfaßt, beide aus thermoplastischem Polyesterrohrstoff und ein Cycloolefincopolymer (COC) enthält. Mindestens eine Schicht ist dabei mit einem Flammeschutzmittel und mindestens eine mit einem UV-Stabilisator ausgerüstet. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der Polyesterfolie sowie ihre Verwendung.

DE 100 30 239 A 1

DE 100 30 239 A 1

## Beschreibung

- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine weiße, siegelfähige, UV stabilisierte und schwer entflammbarer, biaxial orientierte, koextrudierte Polyesterfolie, die mindestens eine Basisschicht B und mindestens eine siegelfähige Deckschicht A umfasst, wobei mindestens die Basisschicht B einen Polyesterrohstoff und ein Cycloolefincopolymer (COC) enthält. Mindestens eine Schicht der erfundungsgemäßen Folie ist dabei mit einem Flammenschutzmittel und mindestens eine mit einem UV-Stabilisator als Lichtschutzmittel ausgerüstet. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der Polyesterfolie sowie ihre Verwendung.
- [0002] Weiße, biaxial orientierte Polyesterfolien sind nach dem Stand der Technik bekannt. Diese nach dem Stand der Technik bekannten Folien zeichnen sich entweder durch eine gute Herstellbarkeit oder durch eine gute Optik oder durch ein akzeptables Verarbeitungsverhalten aus.
- [0003] In der DE-A 23 53 347 wird ein Verfahren zur Herstellung einer ein- oder mehrschichtigen, milchigen Polyesterfolie beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man ein Gemisch aus Teilchen eines linearen Polyesters mit 3 bis 27 Gew.-% eines Homopolymeren oder Mischpolymeren von Ethylen oder Propylen herstellt, das Gemisch als Film extrudiert, den Film abschreckt und durch Verstrecken in senkrecht zueinander verlaufenden Richtungen biaxial orientiert und den Film thermofixiert. Nachteilig an dem Verfahren ist, dass das bei der Herstellung der Folie anfallende Regenerat (im Wesentlichen ein Gemisch aus Polyesterrohstoff und Ethylen- oder Propylen-Mischpolymer) nicht mehr für die Produktion eingesetzt werden kann, da ansonsten die Folie gelb wird. Das Verfahren ist damit aber unwirtschaftlich und die mit Regenerat produzierte, gelbliche Folie konnte sich am Markt nicht durchsetzen. Außerdem weist die Folie deutlich zu hohe Rauigkeiten auf und hat damit ein sehr mattes Aussehen (sehr niedriger Glanz), was für viele Anwendungszwecke unerwünscht ist.
- [0004] In der EP-A-0 300 060 wird eine einschichtige Polyesterfolie beschrieben, die außer Polyethylenterephthalat noch 3 bis 40 Gew.-% eines kristallinen Propylenpolymeren und 0,001 bis 3 Gew.-% einer oberflächenaktiven Substanz enthält. Die oberflächenaktive Substanz bewirkt, dass die Anzahl der Vakuolen in der Folie ansteigt und gleichzeitig ihre Größe in gewünschtem Maße abnimmt. Hierdurch wird eine höhere Opazität und eine niedrigere Dichte der Folie erzielt. Nachteilig an der Folie bleibt weiterhin, dass bei der Herstellung der Folie anfallendes Verschnittmaterial (im Wesentlichen ein Gemisch aus Polyesterrohstoff und Propylen-Homopolymer) nicht mehr als Regenerat eingesetzt werden kann, da ansonsten die Folie gelb wird. Das Verfahren ist damit aber unwirtschaftlich und die mit Regenerat produzierte Folie mit Gelbstich konnte sich am Markt nicht durchsetzen. Außerdem weist die Folie deutlich zu hohe Rauigkeiten auf und hat damit ein sehr mattes Aussehen (sehr niedriger Glanz), was für viele Anwendungszwecke unerwünscht ist.
- [0005] In der EP-A-0 360 201 wird eine zumindest zweischichtige Polyesterfolie beschrieben, die eine Basisschicht mit feinen Vakuolen enthält, deren Dichte zwischen 0,4 und 1,3 kg/dm<sup>3</sup> liegt und mindestens eine Deckschicht aufweist, deren Dichte größer als 1,3 kg/dm ist. Die Vakuolen werden durch Zugabe von 4 bis 30 Gew.-% eines kristallinen Propylenpolymeren und anschließender biaxialer Streckung der Folie erzielt. Durch die zusätzliche Deckschicht wird die Herstellbarkeit der Folie besser (keine Streifenbildung auf der Oberfläche der Folie), die Oberflächenspannung wird erhöht und die Rauigkeit der laminierten Oberfläche kann verringert werden. Nachteilig bleibt jedoch, dass das bei der Herstellung der Folie anfallende Regenerat (im Wesentlichen ein Gemisch aus Polyesterrohstoff und Propylen-Homopolymer) nicht mehr für den Herstellprozess eingesetzt werden kann, da ansonsten die Folie gelb wird. Das Verfahren ist damit aber unwirtschaftlich und die mit Regenerat produzierte, gelbstichige Folie konnte sich am Markt nicht durchsetzen. Außerdem weisen die in den Beispielen aufgeführten Folien noch immer zu hohe Rauigkeiten auf und haben damit ein mattes Aussehen (niedriger Glanz), was für viele Anwendungszwecke unerwünscht ist.
- [0006] In der EP-A-0 795 399 wird eine zumindest zweischichtige Polyesterfolie beschrieben, die eine Basisschicht mit feinen Vakuolen enthält, deren Dichte zwischen 0,4 und 1,3 kg/dm<sup>3</sup> liegt und mindestens eine Deckschicht aufweist, deren Dichte größer als 1,3 kg/dm<sup>3</sup> beträgt. Die Vakuolen werden durch Zugabe von 5 bis 45 Gew.-% eines thermoplastischen Polymers zum Polyesterrohstoff in der Basis und anschließender biaxialer Streckung der Folie erzielt. Als thermoplastische Polymere werden u. a. Polypropylen, Polyethylen, Polymethyl-Penten, Polystyrol oder Polycarbonat genannt, wobei Polypropylen das bevorzugte thermoplastische Polymer ist. Durch die zusätzliche Deckschicht wird die Herstellbarkeit der Folie besser (keine Streifenbildung auf der Oberfläche der Folie), die Oberflächenspannung wird erhöht und die Rauigkeit der laminierten Oberfläche kann den jeweiligen Erfordernissen angepasst werden. Eine weitere Modifizierung der Folie in der Basisschicht und/oder in den Deckschichten mit Weiß-Pigmenten (in der Regel TiO<sub>2</sub>) und/oder mit optischen Aufhellern ermöglicht die Anpassung der Folieneigenschaften an die jeweiligen Anwendungserfordernisse. Nachteilig bleibt aber, dass bei der Herstellung der Folie anfallendes Verschnittmaterial (im Wesentlichen ein Gemisch aus Polyesterrohstoff und dem additiven Rohstoff) nicht mehr als Regenerat für die Folienproduktion eingesetzt werden kann, da ansonsten die mit Regenerat produzierte Folie undefiniert in der Farbe verändert wird, was unerwünscht ist. Das Verfahren ist damit aber unwirtschaftlich und die mit Regenerat produzierte Folie mit Verfärbungen konnte sich am Markt nicht durchsetzen. Außerdem weisen die in den Beispielen aufgeführten Folien noch immer zu hohe Rauigkeiten auf und haben damit ein mattes Aussehen (niedriger Glanz), was für viele Anwendungszwecke unerwünscht ist.
- [0007] In der DE-A 195 40 277 wird eine ein- oder mehrschichtige Polyesterfolie beschrieben, die eine Basisschicht mit feinen Vakuolen enthält, deren Dichte zwischen 0,6 und 1,3 kg/dm<sup>3</sup> liegt und eine Doppelbrechung in der Ebene aufweist, die von -0,02 bis 0,04 reicht. Die Vakuolen werden durch Zugabe von 3 bis 40 Gew.-% eines thermoplastischen Harzes zum Polyesterrohstoff in der Basis und anschließender biaxialer Streckung der Folie erzielt. Als thermoplastische Harze werden u. a. Polypropylen, Polyethylen, Polymethyl-Penten, cyclische Olefin-Polymeren, Polyacrylharze, Polystyrol oder Polycarbonat genannt, wobei Polypropylen und Polystyrol bevorzugte Rohstoffe sind. Durch Einhalt der angegebenen Grenzen für die Doppelbrechung der Folie zeichnet sich die beanspruchte Folie insbesondere durch eine überlegene Reißfestigkeit und überlegene Isotropieeigenschaften aus. Nachteilig bleibt aber, dass bei der Herstellung der Folie anfallendes Regenerat nicht mehr für die Folienfertigung eingesetzt werden kann, da ansonsten die Folie undefiniert in der Farbe verändert wird, was unerwünscht ist. Das Verfahren ist damit aber unwirtschaftlich und die mit Regenerat

produzierte, verfärbte Folien eignen sich am Markt nicht durchsetzen. Außerdem weisen die in den Beispielen aufgeführten Folien noch immer zu hohe Krawdigkeiten auf und haben damit ein mattes Aussehen (minderer Glanz), was für viele Anwendungszwecke unerwünscht ist.

[0008] Siegelfähige, biaxial orientierte Polyesterfolien sind nach dem Stand der Technik ebenfalls bekannt. Diese nach dem Stand der Technik bekannten Folien zeichnen sich entweder durch ein gutes Siegelverhalten oder durch eine gute Optik oder durch ein akzeptables Verarbeitungsverhalten aus.

[0009] In der GB-A 1 465 973 wird eine koextrudierte, zweischichtige Polyesterfolie beschrieben, deren eine Schicht aus isophthalsäurehaltigen und terephthalsäurehaltigen Copolyestern und deren andere Schicht aus Polyethylenterephthalat besteht. Über das Siegelverhalten der Folie finden sich in der Schrift keine verwertbaren Angaben. Wegen fehlender Pigmentierung ist die Folie nicht prozesssicher herstellbar (Folie ist nicht wickelbar) und nur unter Einschränkung weiter verarbeitbar.

[0010] In der EP-A 0 035 835 wird eine koextrudierte siegelfähige Polyesterfolie beschrieben, der zur Verbesserung des Wickel- und Verarbeitungsverhaltens in der Siegelschicht Partikeln beigesetzt werden, deren mittlere Teilchengröße größer ist als die Schichtdicke der Siegelschicht. Durch die teilchenförmigen Zusatzstoffe werden Oberflächenvorsprünge gebildet, die das unerwünschte Blocken und Kleben an Walzen oder Führungen verhindern. Über die andere, nicht siegelfähige Schicht der Folie, werden keine näheren Angaben zur Einarbeitung von Antiblockmitteln gemacht. Es bleibt offen, ob diese Schicht Antiblockmittel enthält. Durch Wahl von Partikeln mit größerem Durchmesser als die Siegelschicht in den in den Beispielen angegebenen Mengen wird allerdings das Siegelverhalten der Folie verschlechtert. Angaben zum Siegeltemperaturbereich der Folie werden in der Schrift nicht gemacht. Die Siegelnhaftfestigkeit wird bei 140°C gemessen und liegt in einem Bereich von 63 bis 120 N/m (0,97 N/15 mm bis 1,8 N/15 mm Folienbreite).

[0011] In der EP-A-0 432 886 wird eine koextrudierte, mehrschichtige Polyesterfolie beschrieben, die eine erste Oberfläche besitzt, auf der eine siegelfähige Schicht angeordnet ist, und eine zweite Oberfläche, auf der sich eine Acrylatschicht befindet. Die siegelfähige Deckschicht kann auch hier aus isophthalsäurehaltigen und terephthalsäurehaltigen Copolyestern bestehen. Durch die rückseitige Beschichtung erhält die Folie ein verbessertes Verarbeitungsverhalten. Angaben zum Siegelbereich der Folie werden in der Schrift nicht gemacht. Die Siegelnhaftfestigkeit wird bei 140°C gemessen. Für eine 11 µm dicke Siegelschicht wird eine Siegelnhaftfestigkeit von 761,5 N/m (entsprechend 11,4 N/15 mm) angegeben. Nachteilig an der rückseitigen Acrylatbeschichtung ist, dass diese Seite gegen die siegelfähige Deckschicht nicht mehr siegelt. Die Folie ist damit nur sehr eingeschränkt zu verwenden.

[0012] In der EP-A-0 515 096 wird eine koextrudierte, mehrschichtige, siegelfähige Polyesterfolie beschrieben, die auf der siegelfähigen Schicht ein zusätzliches Additiv enthält. Das Additiv kann z. B. anorganische Partikeln enthalten und wird vorzugsweise in einer wässrigen Schicht an die Folie bei deren Herstellung herangetragen. Hierdurch soll die Folie die guten Siegeleigenschaften beibehalten und gut zu verarbeiten sein. Die Rückseite enthält nur sehr wenige Partikeln, die hauptsächlich über Regranulat in diese Schicht gelangen. Angaben zum Siegeltemperaturbereich der Folie werden in dieser Schrift nicht gemacht. Die Siegelnhaftfestigkeit wird bei 140°C gemessen und beträgt mehr als 200 N/m (entsprechend 3 N/15 mm). Für eine 3 µm dicke Siegelschicht wird eine Siegelnhaftfestigkeit von 275 N/m (entsprechend 4,125 N/15 mm) angegeben.

[0013] In der DE A 23 46 787 ist ein schwer entflammbarer Rohstoff beschrieben. Neben dem Rohstoff ist auch die Verwendung des Rohstoffs zu Folien und Fasern beansprucht. Bei der Herstellung von Folie mit diesem beanspruchten phospholanmodifizierten Rohstoff zeigten sich folgende Defizite:

- Der genannte Rohstoff ist hydrolyseempfindlich und muss sehr gut vorgetrocknet werden. Beim Trocknen des Rohstoffes mit Trocknern, die dem Stand der Technik entsprechen, verklebt der Rohstoff, so dass nur unter schwierigsten Bedingungen eine Folie herstellbar ist.
- Die unter unwirtschaftlichen Bedingungen hergestellten Folien versprüden bei Temperaturbelastungen, d. h. die mechanischen Eigenschaften gehen aufgrund der Versprödung stark zurück, so dass die Folie unbrauchbar ist. Bereits nach 48 Stunden Temperaturbelastung tritt diese Versprödung auf.

[0014] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine weiße, siegelfähige, UV stabilisierte und biaxial orientierte Polyesterfolie bereitzustellen, die eine sehr gute Siegelfähigkeit und darüber hinaus eine hohe UV-Stabilität in Kombination mit einer schweren Entflammbarkeit und einer guten Thermostabilität aufweist. Die Folie soll sich mit hoher Wirtschaftlichkeit herstellen lassen. Insbesondere soll gewährleistet sein, dass bei dem Herstellprozess immanent anfallendes Verschnittmaterial als Regenerat in Mengen von 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie, wieder für die Folienproduktion verwendet werden kann, ohne dass dabei die physikalischen Eigenschaften der Folie nennenswert negativ beeinflusst werden. Insbesondere soll durch die Regeneratzugabe keine nennenswerte Gelbfärbung der Folie auftreten.

[0015] Eine hohe UV-Stabilität bedeutet, dass die Folien durch Sonnenlicht oder andere UV-Strahlung nicht oder nur extrem wenig geschädigt werden, so dass sich die Folien für Außenanwendungen und/oder kritische Innenanwendungen eignen. Insbesondere sollen die Folien bei mehrjähriger Außenanwendung nicht vergilben, keine Versprödung oder Rissbildung der Oberfläche zeigen und auch keine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften aufweisen. Hohe UV-Stabilität bedeutet demnach, dass die Folie das UV-Licht absorbiert und Licht erst im sichtbaren Bereich durchlässt.

[0016] Eine schwere Entflammbarkeit bedeutet, dass die weiße, siegelfähige und UV-stabile Folie in einer so genannten Brandschutzprüfung die Bedingungen nach DIN 4102, Teil 2, und insbesondere die Bedingungen nach DIN 4102, Teil 1, erfüllt und in die Baustoffklasse B2, insbesondere B1, der schwer entflammablen Stoffe eingeordnet werden kann.

[0017] Weiter soll die Folie den UL-Test 94, den so genannten "Vertical Burning Test for Flammability of Plastic Material", bestehen, so dass sie in die Klasse 94 VTM-0 eingestuft werden kann. Das bedeutet konkret, dass die Folie 10 Sekunden nach Wegnahme des Bunsenbrenners nicht mehr brennt, dass nach 30 Sekunden kein Glühen mehr beobachtet wird und dass während dieser ganzen Zeit kein Abtropfen festgestellt wird.

[0018] Zu der wirtschaftlichen Herstellung zählt, dass die Kunststoffe bzw. die Kunststoffkomponenten, die zur Her-

- stellung der schwer entflammbarer Folie benötigt werden, mit Industrietrocknern, die dem Stand der Technik entsprechen, getrocknet werden können. Wesentlich ist, dass die Rohstoffe nicht verkleben und thermisch abgebaut werden. Zu diesen Industrietrocknern nach dem Stand der Technik zählen Vakuumtrockner, Wirbelschichttrockner, Fließbetttrockner und Festbetttrockner (Schachtrockner). Diese Trockner arbeiten im Schnitt bei Temperaturen zwischen 100 und 170°C, wo üblicherweise flammhemmend ausgerüstete Kunststoffe verkleben (und nur äußerst mühsam wieder entfernt werden können), so dass keine Folienherstellung möglich ist.
- [0019] Bei dem am schonsten trocknenden Vakuumtrockner durchläuft der Kunststoff einen Temperaturbereich von ca. 30°C bis 130°C bei einem Vakuum von 50 mbar. Danach ist ein so genanntes Nachtrocknen in einem Hopper bei Temperaturen von 100 bis 130°C und einer Verweilzeit von 3 bis 6 Stunden erforderlich. Selbst bei dieser Prozedur verklebt der bekannte Kunststoff extrem.
- [0020] Eine gute Thermostabilität bedeutet, dass die Folie nach 100 Stunden Tempervorgang bei 100°C in einem Umluftofen keine Versprödung und keine schlechten mechanischen Eigenschaften aufweist.
- [0021] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, durch eine weiße, siegelfähige, UV-stabilisierte, schwer entflammbarer und thermostabile, biaxial orientierte, koextrudierte Folie mit mindestens einer Basisschicht B und einer siegelfähigen Deckschicht A, beide aus thermoplastischem Polyester. Die kennzeichnenden Merkmale der Folie bestehen darin, dass zumindest die Basisschicht B neben dem thermoplastischen Polyester zusätzlich ein Cycloolefincopolymer (COC) in einer Menge im Bereich von 2 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Basisschicht B enthält, wobei die Glasübergangstemperatur  $T_g$  des COCs im Bereich von 70 bis 270°C liegt, und dass die Folie mindestens einen UV-Stabilisator als Lichtschutzmittel und ein Flammenschutzmittel enthält, wobei mindestens das Flammenschutzmittel als Masterbatch dem Polyesterrohrstoff bei der Folienherstellung direkt zudosiert wird, vorzugsweise auch der UV-Stabilisator.
- [0022] Unter einer weißen, biaxial orientierten Polyesterfolie im Sinne der vorliegenden Erfindung wird eine solche Folie bezeichnet, die einen Weißgrad von mehr als 70%, bevorzugt von mehr als 75% und besonders bevorzugt von mehr als 80%, aufweist. Weiter beträgt die Opazität der erfindungsgemäßen Folie mehr als 55%, bevorzugt mehr als 60% und besonders bevorzugt mehr als 65%.
- [0023] Zur Erzielung des gewünschten Weißgrades der erfindungsgemäßen Folie muss der Anteil an COC in der Basisschicht B größer als 2 Gew.-% sein, andernfalls ist der Weißgrad kleiner als 70%. Ist der COC-Gehalt andererseits größer als 60%, so lässt sich die Folie nicht mehr wirtschaftlich herstellen, da sie sich nicht mehr verfahrenssicher verstrecken lässt.
- [0024] Weiterhin ist es notwendig, dass die Glasübergangstemperatur  $T_g$  des eingesetzten COCs größer als 70°C ist. Andernfalls (bei einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  von kleiner als 70°C) ist das Rohstoffgemisch schlecht verarbeitbar (schlecht extrudierbar), der gewünschte Weißgrad wird nicht mehr erreicht und das eingesetzte Regenerat führt zu einer Folie, die zu einer erhöhten Gelbfärbung neigt. Ist andererseits die Glasübergangstemperatur  $T_g$  des ausgewählten COCs größer als 270°C, so wird sich die Rohstoffmischung im Extruder nicht mehr ausreichend homogen dispergieren lassen. Dies hat dann eine Folie mit inhomogenen Eigenschaften zur Folge.
- [0025] In der bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Folie liegt die Glasübergangstemperatur  $T_g$  der verwendeten COC's in einem Bereich von 90 bis 250°C und in der besonders bevorzugten Ausführungsform in einem Bereich von 110 bis 220°C.
- [0026] Überraschend wurde gefunden, dass durch den Zusatz eines COC's in der vorstehend beschriebenen Weise eine weiße, opake Folie hergestellt werden kann. Entsprechend der Menge und der Art des zugegebenen COC's kann der Weißgrad und auch die Opazität der Folie exakt eingestellt und den jeweiligen Anforderungen angepasst werden. Durch diese Maßnahme ist es möglich, auf andere gängige weiß- und opakmachende Additive weitgehend zu verzichten.
- [0027] Besonders überraschend war dabei zusätzlich der Effekt, dass die unter Einsatz von Regenerat hergestellte Folie trotz der Anwesenheit von UV-Stabilisator und Flammeschutzmittel keinerlei Neigung zur Gelbfärbung zeigt, wie dies bei dem Einsatz polymerer Additive, empfindlicher UV-Stabilisatoren und herkömmlicher Flammeschutzmittel nach dem Stand der Technik stets beobachtet wird.
- [0028] Alle diese beschriebenen Vorteile waren nicht vorhersehbar. Dies umso mehr, da COC's zwar offensichtlich zu Polyethylenterephthalat weitgehend inkompatibel sind, bekanntlich aber mit ähnlichen Streckverhältnissen und Strecktemperaturen orientiert werden, wie Polyethylenterephthalat. Unter diesen Voraussetzungen hätte der Fachmann erwartet, dass bei diesen Herstellbedingungen keine weiße, opake Folie produziert werden kann.
- [0029] In den bevorzugten und den besonders bevorzugten Ausführungsformen zeichnet sich die erfindungsgemäße Folie durch einen hohen/bzw. durch einen besonders hohen Weißgrad, durch eine gute bzw. sehr gute Siegelfähigkeit, durch einen hohen UV Schutz und eine hohe/bzw. durch eine besonders hohe Opazität, durch eine gute Thermostabilität und Flammfestigkeit aus, wobei die Farbänderung der Folie durch die Regeneratzugabe äußerst gering bleibt und damit im hohen Maße wirtschaftlich ist.
- [0030] Die erfindungsgemäße Folie enthält mindestens einen UV-Stabilisator als Lichtschutzmittel, der vorzugsweise über die sogenannte Masterbatch-Technologie direkt bei der Folienherstellung zudosiert wird, wobei die Menge an UV-Stabilisator im Bereich zwischen 0,01 und 5 Gew.-% liegt, bezogen auf das Gewicht der ausgerüsteten Schicht, wobei die Basisschicht B und/oder die Deckschichten mit UV-Stabilisator ausgerüstet sein können.
- [0031] Licht, insbesondere der ultraviolette Anteil der Sonnenstrahlung, d. h. der Wellenlängenbereich von 280 bis 400 nm, induziert bei Thermoplasten Abbauvorgänge, als deren Folge sich nicht nur das visuelle Erscheinungsbild durch eintretende Farbänderung bzw. Vergilbung ändert, sondern durch die auch die mechanisch-physikalischen Eigenschaften der Folien aus den Thermoplasten äußerst negativ beeinflusst werden.
- [0032] Die Unterbindung dieser photooxidativen Abbauvorgänge ist von erheblicher technischer und wirtschaftlicher Bedeutung, da andernfalls die Anwendungsmöglichkeiten von zahlreichen Thermoplasten drastisch eingeschränkt sind.
- [0033] Polyethylenterephthalate beginnen beispielsweise schon unterhalb von 360 nm UV-Licht zu absorbieren, ihre Absorption nimmt unterhalb von 320 nm beachtlich zu und ist unterhalb von 300 nm sehr ausgeprägt. Die maximale Absorption liegt im Bereich zwischen 280 und 300 nm.
- [0034] In Gegenwart von Sauerstoff werden hauptsächlich Kettensspaltungen, jedoch keine Vernetzungen beobachtet.

Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Carbonsäuren stellen die mengenmäßig überwiegenden Photooxidationsprodukte dar. Neben der direkten Photooxydation der Estergruppen müssen noch Oxidationsreaktionen in Betracht gezogen werden, die über Peroxidradikale ebenfalls die Bildung von Kohlendioxid zur Folge haben.

[0035] Die Photooxidation von Polyethylenterephthalaten kann auch über Wasserstoffabspaltung in alpha-Stellung der Estergruppen zu Hydroperoxiden und deren Zersetzungprodukt sowie zu damit verbundenen Kettenbspaltungen führen (H. Day, D. M. Wiles: J. Appl. Polym. Sci 16, 1972, Seite 203).

[0036] UV-Stabilisatoren, d. h. UV-Absorber als Lichtschutzmittel, sind chemische Verbindungen, die in die physikalischen und chemischen Prozesse des lichtinduzierten Abbaus eingreifen können. Ruß und andere Pigmente können teilweise schon einen gewissen Lichtschutz bewirken. Diese Substanzen sind jedoch für hell gefärbte oder gar transparente Folien ungeeignet, da sie zur Verfärbung oder Farbänderung führen.

[0037] Geeignete UV-Stabilisatoren als Lichtschutzmittel sind UV-Stabilisatoren, die mindestens 70%, vorzugsweise 80%, besonders bevorzugt 90%, des UV-Lichts im Wellenlängenbereich von 180 nm bis 380 nm, vorzugsweise 280 bis 350 nm absorbieren. Diese sind insbesondere dann geeignet, wenn sie im Temperaturbereich von 260 bis 300°C thermisch stabil sind, d. h. sich nicht in Spaltprodukte zersetzen und nicht zur Ausgasung führen. Als Lichtschutzmittel geeignete UV-Stabilisatoren sind beispielsweise 2-Hydroxybenzophenone, 2-Hydroxybenzotriazole, nickelorganische Verbindungen, Salicylsäureester, Zimtsäureester-Derivate, Resorcinmonobenzoate, Oxalsäureanilide, Hydroxybenzoësäureester, Benzoxazinone, sterisch gehinderte Amine und Triazine, wobei die 2-Hydroxybenzotriazole, die Benzoxazinone und die Triazine bevorzugt sind.

[0038] Es war für die Fachwelt völlig überraschend, dass der Einsatz der erfundungsgemäßen Kombination aus COC plus UV-Stabilisatoren zu brauchbaren Folien mit hervorragenden Eigenschaften führte. Der Fachmann hätte vermutlich zunächst versucht, eine gewisse UV-Stabilität über einen Oxidationsstabilisator zu erreichen, hätte jedoch nach Bewitterung sofort festgestellt, dass die Folie schnell gelb wird.

[0039] Vor dem Hintergrund, dass UV-Stabilisatoren, die das UV-Licht absorbieren und somit Schutz bieten, aus der Literatur bekannt sind, hätte der Fachmann dann wohl handelsübliche UV-Stabilisatoren eingesetzt. Dabei hätte er festgestellt, dass

- der UV-Stabilisator eine mangelnde thermische Stabilität hat und sich bei Temperaturen zwischen 200 und 240°C in Spaltprodukte zersetzt oder ausgasst
- er große Mengen (ca. 10 bis 15 Gew.-%) an UV-Stabilisator einarbeiten muß, damit das UV-Licht wirklich wirksam absorbiert wird und damit die Folie nicht geschädigt wird.

[0040] Bei diesen hohen Konzentrationen hätte er aber festgestellt, dass die Folie schon nach der Herstellung gelb ist. Weiter hätte er festgestellt, dass die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflusst werden. Beim Verstrecken hätte er ungewöhnliche Probleme bekommen wie

- Abrisse wegen mangelnder Festigkeit, d. h. E-Modul;
- Düsenablagerungen, was zu Profilschwankungen führt;
- Walzenablagerungen vom UV-Stabilisator, was zur Beeinträchtigung der optischen Eigenschaften (schlechte Trübung, Klebedefekt, inhomogene Oberfläche) führt;
- Ablagerungen in Streck- und Fixierrahmen, die auf die Folie tropfen.

[0041] Daher war es mehr als überraschend, dass bereits mit niedrigen Konzentrationen des erfundungsgemäßen UV-Stabilisators ein hervorragender UV-Schutz erzielt wurde. Sehr überraschend war, dass sich bei diesem hervorragenden UV-Schutz

- der Gelbwert der Folie im Vergleich zu einer nicht-stabilisierten Folie im Rahmen der Messgenauigkeit nicht ändert;
- keine Ausgasungen, keine Düsenablagerungen, keine Rahmendaufdampfungen einstellten, wodurch die Folie eine exzellente Optik und ein ausgezeichnetes Profil aufweist und eine ausgezeichnete Planlage besitzt;
- sich die UV-stabilisierte Folie durch eine hervorragende Streckbarkeit auszeichnet, so dass sie verfahrenssicher und stabil auf so genannten "high speed film lines" bis zu Geschwindigkeiten von 420 m/min produktionssicher hergestellt werden kann. Damit ist die Folie auch wirtschaftlich rentabel.

[0042] Weiter ist es sehr überraschend, dass auch das Regenerat wieder einsetzbar ist, ohne den Gelbwert der Folie negativ zu beeinflussen.

[0043] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die erfundungsgemäße Folie 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxyphenol der Formel:

5

10

15

20

25

30

35

40

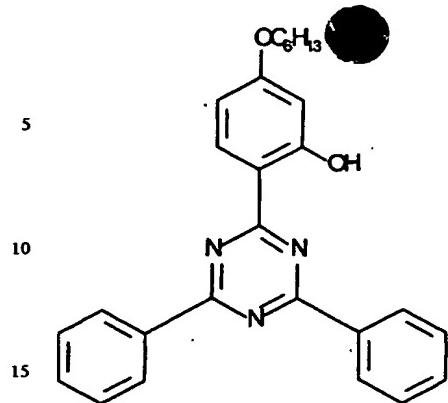
45

50

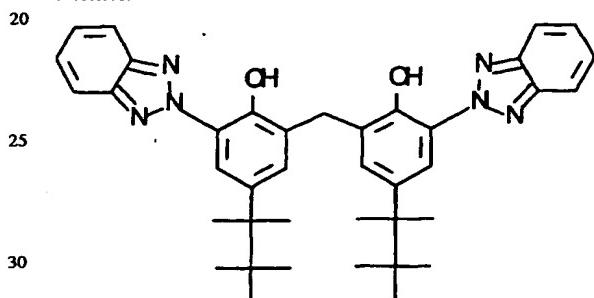
55

60

65



oder 0,01 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% 2,2-Methylen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol der Formel:



[0044] In einer weiteren Ausführungsform können auch Mischungen dieser beiden UV-Stabilisatoren oder Mischungen von mindestens einem dieser beiden UV-Stabilisatoren mit anderen UV-Stabilisatoren eingesetzt werden, wobei die Gesamtkonzentration an Lichtschutzmittel vorzugsweise zwischen 0,1 und 5,0 Gew.-% liegt, bezogen auf das Gewicht der ausgerüsteten Schicht, besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 3,0 Gew.-%.

[0045] Die Folie gemäß der Erfindung enthält mindestens ein Flammeschutzmittel, das über die so genannte Masterbatch-Technologie direkt bei der Folienherstellung zudosiert wird, wobei die Konzentration des Flammeschutzmittels im Bereich von 0,5 bis 30,0 Gew.-%, vorzugsweise von 1,0 bis 20,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht, die das Flammeschutzmittel enthält, liegt. Bei der Herstellung des Masterbatchs wird im allgemeinen ein Verhältnis von Flammeschutzmittel zu Thermoplast im Bereich von 60 zu 40 Gew.-% bis 10 zu 90 Gew.-% eingehalten.

[0046] Zu den typischen Flammeschutzmitteln gehören Bromverbindungen, Chlorparaffine und andere Chlorverbindungen, Antimontrioxid, Aluminiumtrihydrate, wobei die Halogenverbindungen aufgrund der entstehenden halogenhaltigen Nebenprodukte als weniger vorteilhaft gelten. Weiter ist die geringe Lichtbeständigkeit einer damit ausgerüsteten Folie neben der Entwicklung von Halogenwasserstoffen im Brandfall extrem nachteilig.

[0047] Geeignete Flammeschutzmittel, die gemäß der Erfindung eingesetzt werden, sind beispielsweise organische Phosphorverbindungen wie Carboxyphosphinsäuren, deren Anhydride und Dimethyl-methylphosphonat.

[0048] Da die Flammeschutzmittel im allgemeinen eine gewisse Hydrolyseempfindlichkeit aufweisen, kann der zusätzliche Einsatz eines Hydrolysestabilisators sinnvoll sein.

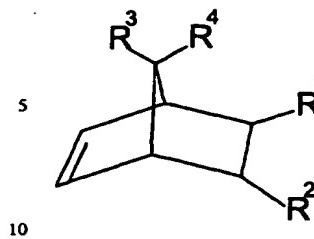
[0049] Als Hydrolysestabilisator werden im allgemeinen phenolische Stabilisatoren, Alkali-/Erdalkalisteareate und/oder Alkali-/Erdalkalikarbonate in Mengen im Bereich von 0,01 bis 1,0 Gew.-% eingesetzt. Phenolische Stabilisatoren werden in einer Menge von 0,05 bis 0,6 Gew.-%, insbesondere 0,15 bis 0,3 Gew.-% und mit einer Molmasse von mehr als 500 g/mol bevorzugt. Pentaerythritol-Tetrakis-3-(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxyphenyl)-Propionat oder 1,3,5-Trimesityl-2,4,6-tris(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxybenzyl)benzol sind besonders vorteilhaft.

[0050] Daher war es mehr als überraschend, dass mittels Masterbatch-Technologie, einer geeigneten Vortrocknung und/oder Vorkristallisation und gegebenenfalls Einsatz von geringen Mengen eines Hydrolysestabilisators eine schwer entflammbar Folie mit dem geforderten Eigenschaftsprofil wirtschaftlich und vor allen Dingen ohne Verklebung im Trockner herstellbar ist und dass die Folie nach Temperaturbelastung nicht versprödet und beim Knicken nicht bricht.

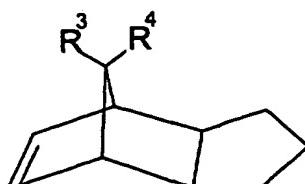
[0051] Sehr überraschend war, dass bei diesem hervorragenden Resultat und dem geforderten Flammeschutz und der hohen UV-Stabilität:

- Der Gelbwert der Folie im Vergleich zu einer nicht ausgerüsteten Folie im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht negativ beeinflusst ist;
- keine Ausgasungen, keine Düsenablagerungen, keine Rahmenausdampfungen auftreten, wodurch die Folie eine exzellente Optik aufweist, ein ausgezeichnetes Profil und eine hervorragende Planlage hat;
- sich die schwer entflammbar, UV-stabile Folie durch eine hervorragende Streckbarkeit auszeichnet, so dass sie verfahrenssicher und stabil auf "highspeed film-lines" bei Geschwindigkeiten von bis zu 420 m/min produktionssicher hergestellt werden kann.

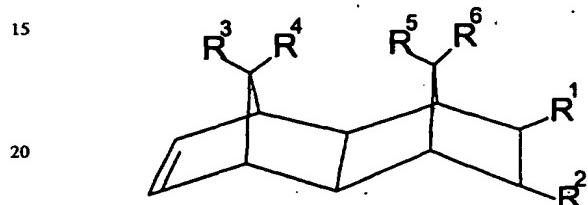
- [0052] Damit ist eine solche Folie auch wirtschaftlich rentabel.
- [0053] Die erfindungsgemäße Folie ist mehrschichtig. Mehrschichtige Ausführungsformen sind mindestens zweischichtig und umfassen immer die COC-haltige Basisschicht B und zumindest eine siegelfähige Deckschicht A. In einer bevorzugten Ausführungsform bildet die COC-haltige Schicht die Basisschicht B der Folie mit mindestens einer siegelfähigen Deckschicht A, wobei gegebenenfalls einseitig eine oder beidseitig Zwischenschicht/en vorhanden sein kann/können. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bildet die COC-haltige Schicht die Basisschicht B der Folie mit mindestens einer siegelfähigen Deckschicht A und vorzugsweise mit einer weiteren Deckschicht C, wobei gegebenenfalls einseitig eine oder beidseitig Zwischenschicht/en vorhanden sein kann/können. In einer weiteren möglichen Ausführungsform bildet die COC-haltige Schicht auch eine Zwischenschicht der Mehrschichtfolie. Weitere Ausführungsformen mit COC-haltigen Zwischenschichten sind fünfschichtig aufgebaut und haben neben der COC-haltigen Basisschicht B beidseitig COC-haltige Zwischenschichten. In einer weiteren Ausführungsform kann die COC-haltige Schicht zusätzlich zur Basisschicht B, einseitig eine Deckschicht auf der Basis- oder Zwischenschicht bilden. Die Basisschicht B ist im Sinne der vorliegenden Erfindung diejenige Schicht, deren Dicke mehr als 30 bis 99,5%, vorzugsweise 60 bis 95%, der Gesamtdicke ausmacht. Die Deckschicht/en ist/sind die Schicht/en, welche die äußere(n) Schichten der Folie bilden/n.
- [0054] Die optionale weitere Deckschicht C kann wie die Deckschicht A siegelfähig sein oder wie die Basisschicht B COC enthalten, sie kann aber auch weitere Ausstattungsmerkmale wie z. B. eine matte oder besonders raua oder besonders glatte Oberfläche aufweisen. Sie kann aber z. B. auch hochglänzend sein.
- [0055] Sowohl der UV-Stabilisator als auch das Flammeschutzmittel können in der Basisschicht B und/oder in den Zwischenschichten und/oder in der/den Deckschichten enthalten sein. Als günstig hat es sich dabei erwiesen, wenn der UV-Stabilisator und/oder das Flammeschutzmittel im Polyester löslich sind, wenn diese in der siegelfähigen Deckschicht A enthalten sind.
- [0056] Die COC-haltige Basisschicht B der erfindungsgemäßen Folie enthält einen Polyesterrohrstoff, vorzugsweise ein Polyesterhomopolymeres, ein COC sowie gegebenenfalls weitere zugesetzte Additive in jeweils wirksamen Mengen. Im allgemeinen enthält die Basisschicht B mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 98 Gew.-%, insbesondere 70 bis 98 Gew.-%, Polyesterrohrstoff, bezogen auf das Gewicht der Schicht.
- [0057] Die Basisschicht B der Folie enthält einen thermoplastischen Polyester. Dafür geeignet sind Polyester aus Ethylenglykol und Terephthalsäure (= Polyethylenterephthalat, PET), aus Ethylenglykol und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure (= Polyethylen-2,6-naphthalat, PEN), aus 1,4-Bis-hydroximethyl-cyclohexan und Terephthalsäure (= Poly-1,4-cyclohexan-dimethylterephthalat, PCDT) sowie aus Ethylenglykol, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure und Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure (= Polyethylen-2,6-naphthalatbibenzol, PENBB). Besonders bevorzugt sind Polyester, die zu mindestens 90 Mol.-%, bevorzugt mindestens 95 Mol.-%, aus Ethylenglykol- und Terephthalsäure-Einheiten oder aus Ethylenglykol- und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure-Einheiten bestehen. Die restlichen Monomereinheiten stammen aus anderen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen bzw. Dicarbonsäuren, wie sie auch in der Schicht A (A = Deckschicht 1) und/oder der Schicht C (C = Deckschicht 2) der mehrschichtigen Folie ABC (B = Basisschicht) vorkommen können.
- [0058] Geeignete andere aliphatische Diole sind beispielsweise Diethylenglykol, Triethylenglykol, aliphatische Glykole der allgemeinen Formel HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH, wobei n eine ganze Zahl von 3 bis 6 darstellt (insbesondere Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol und Hexan-1,6-diol) oder verzweigte aliphatische Glykole mit bis zu 6 Kohlenstoff-Atomen. Von den cycloaliphatischen Diolen sind Cyclohexandiole (insbesondere Cyclohexan-1,4-diol) zu nennen. Geeignete andere aromatische Diole entsprechen beispielsweise der Formel HO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH, wobei X für -CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -O-, -S- oder -SO<sub>2</sub>- steht. Daneben sind auch Bisphenole der Formel HO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH gut geeignet.
- [0059] Andere aromatische Dicarbonsäuren sind bevorzugt Benzoldicarbonsäuren, Naphtalindicarbonsäuren (beispielsweise Naphthalin-1,4- oder -1,6-dicarbonsäure), Biphenyl-x,x'-dicarbonsäuren (insbesondere Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure), Diphenylacetylen-x,x'-dicarbonsäuren (insbesondere Diphenylacetylen-4,4'-dicarbonsäure) oder Stilben-x,x'-dicarbonsäuren. Von den cycloaliphatischen Dicarbonsäuren sind Cyclohexandicarbonsäuren (insbesondere Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure) zu nennen. Von den aliphatischen Dicarbonsäuren sind die (C<sub>3</sub>-C<sub>19</sub>)-Alkandsäuren besonders geeignet, wobei der Alkanteil geradkettig oder verzweigt sein kann.
- [0060] Die Herstellung der Polyester kann z. B. nach dem Umesterungsverfahren erfolgen. Dabei geht man von Dicarbonsäureestern und Diolen aus, die mit den üblichen Umlagerungskatalysatoren, wie Zink-, Calcium-, Lithium-, Magnesium- und Mangan-Salzen, umgesetzt werden. Die Zwischenprodukte werden dann in Gegenwart allgemein üblicher Polykondensationskatalysatoren, wie Antimontrioxid oder Titan-Salzen, polykondensiert. Die Herstellung kann ebenso gut nach dem Direktveresterungsverfahren in Gegenwart von Polykondensationskatalysatoren erfolgen. Dabei geht man direkt von den Dicarbonsäuren und den Diolen aus.
- [0061] Erfindungsgemäß enthält/enthalten die COC-haltige Schichten ein Cycloolefinpolymeres (COC) in einer Menge von minimal 2,0 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt 6 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der ausgerüsteten Schicht. Es ist wesentlich für die vorliegende Erfindung, dass das Cycloolefinpolymer (COC) mit dem Polyethylenterephthalat nicht verträglich ist und mit diesem keine homogene Mischung bildet.
- [0062] Cycloolefinpolymere sind Homopolymerisate oder Copolymerisate, welche polymerisierte Cycloolefineinheiten und gegebenenfalls acyclische Olefine als Comonomer enthalten. Für die vorliegende Erfindung sind Cycloolefinpolymere geeignet, die 0,1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 50-95 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefinpolymeren, polymerisierte Cycloolefineinheiten enthalten. Bevorzugt sind insbesondere Polymere, die aus den Monomeren der cyclischen Olefine der Formeln I, II, III, IV, V oder VI aufgebaut sind:



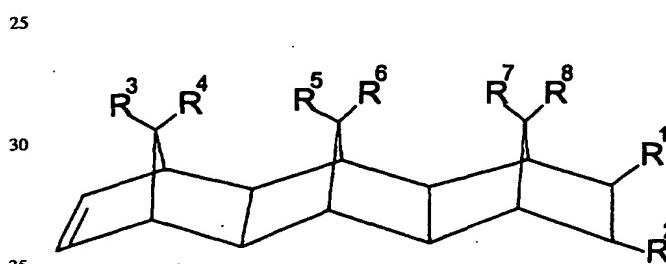
(I)



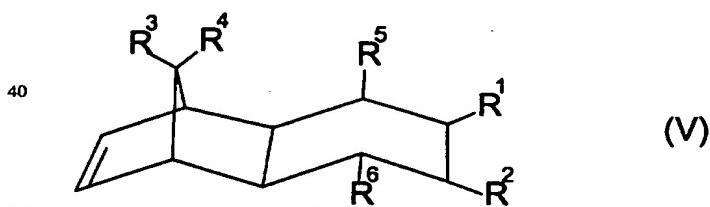
(II)



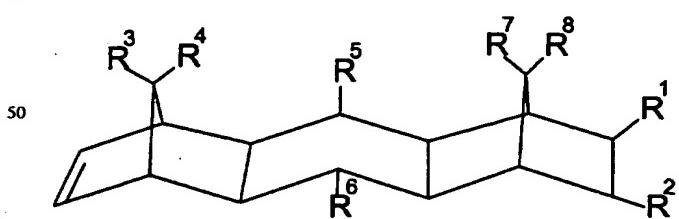
(III)



(IV)



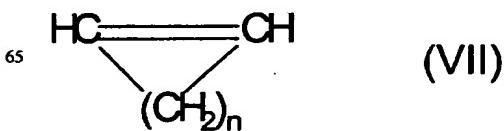
(V)



(VI)

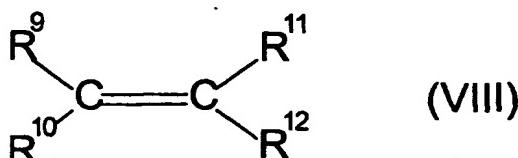
[0063] In diesen Formeln sind R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Kohlenwasserstoffrest; oder zwei oder mehrere der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>8</sup> sind cyclisch verbunden, wobei gleiche Reste in den verschiedenen Formeln gleiche oder unterschiedliche Bedeutung haben. C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Kohlenwasserstoffreste sind bevorzugt lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylreste, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylreste, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenylenarylreste oder cyclische C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylreste oder acyclische C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenylreste.

[0064] Gegebenenfalls können die Cycloolefinpolymere 0 bis 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse an COC, polymerisierte Einheiten mindestens eines monocyclischen Olefins der Formel VII enthalten:



[0065] Hierin ist n eine Zahl von 2 bis 10.

[0066] Gegebenenfalls können die Cycloolefinpolymere 0 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse an COC, polymerisierte Einheiten eines acyclischen Olefins der Formel VIII enthalten:



[0067] Hierin sind R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, und R<sup>12</sup> unabhängig voneinander gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt einen C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylrest oder C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Arylrest.

[0068] Ebenfalls prinzipiell geeignet sind Cycloolefinpolymere, welche durch ringöffnende Polymerisation mindestens eines der Monomere der Formeln I bis VI und anschließende Hydrierung erhalten werden.

[0069] Cycloolefinhomopolymere sind aus einem Monomeren der Formeln I-VI aufgebaut. Diese Cycloolefin-Polymeren sind für die Zwecke der vorliegenden Erfindung weniger geeignet. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung sind Cycloolefincopolymerisate (COC) geeignet, welche mindestens ein Cycloolefin der Formeln I bis VI und acyclische Olefine der Formel VIII als Comonomer enthalten. Im vorstehenden wie im nachfolgenden werden diese erfindungsgemäß verwendbaren Cycloolefincopolymerisate COC genannt. Dabei sind als acyclische Olefine solche bevorzugt, die 2 bis 20 C-Atome aufweisen, insbesondere unverzweigte acyclische Olefine mit 2 bis 10 C-Atomen wie beispielsweise Ethylen, Propylen und/oder Butylen. Der Anteil polymerisierter Einheiten acyclischer Olefine der Formel VIII beträgt bis zu 99 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Cycloolefincopolymers.

[0070] Unter den vorstehend beschriebenen COCs sind insbesondere diejenigen bevorzugt, die polymerisierte Einheiten polycyclischer Olefine mit Norbornengrundstruktur, besonders bevorzugt Norbornen oder Tetracyclododecen, enthalten. Besonders bevorzugt sind auch COCs, die polymerisierte Einheiten acyclischer Olefine, insbesondere Ethylen, enthalten. Wiederum besonders bevorzugt sind Norbornen/Ethylen- und Tetracyclododecen/Ethylen-Copolymere, welche 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% enthalten (bezogen auf das Gewicht des Copolymeren).

[0071] Die vorstehend generisch beschriebenen Cycloolefinpolymeren weisen im allgemeinen Glasübergangstemperaturen zwischen -20°C und 400°C auf. Für die Erfindung sind Cycloolefincopolymerisate (COC) verwendbar, die eine Glasübergangstemperatur von größer als 70°C, vorzugsweise größer als 90°C und insbesondere größer als 110°C aufweisen. Die Viskositätszahl (Dekalin, 135°C, DIN 53 728) liegt zweckmäßigerweise zwischen 0,1 und 200 ml/g, bevorzugt zwischen 50 und 150 ml/g.

[0072] Die Herstellung der Cycloolefincopolymeren (COC) geschieht durch eine heterogene oder homogene Katalyse mit metallorganischen Verbindungen und ist in einer Vielzahl von Dokumenten beschrieben. Geeignete Katalysatorsysteme basierend auf Mischkatalysatoren aus Titan- bzw. Vanadiumverbindungen in Verbindung mit Aluminiumorganiken werden in DD 109 224, DD 237 070 und EP-A-0 156 464 beschrieben. EP-A-0 283 164, EP-A-0 407 870, EP-A-0 485 893 und EP-A-0 503 422 beschreiben die Herstellung von Cycloolefincopolymeren (COC) mit Katalysatoren, basierend auf löslichen Metallocenkomplexen. Auf die in obengenannten Schriften beschriebenen Herstellungsverfahren von Cycloolefinpolymeren wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

[0073] Die COCs werden entweder als reines Granulat oder als granulierte Konzentrat (Masterbatch) in die Folie eingearbeitet, indem das Polyestergranulat oder -pulver mit dem COC bzw. dem COC-Masterbatch vorgemischt und anschließend dem Extruder zugeführt wird. Im Extruder werden die Komponenten weiter vermischt und auf Verarbeitungstemperatur erwärmt. Dabei ist es für das erfindungsgemäße Verfahren zweckmäßig, dass die Extrusionstemperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub> des COCs liegt, im allgemeinen mindestens 5 K, vorzugsweise 10 bis 180 K, insbesondere 15 bis 150 K, über der Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub> des Cycloolefincopolymeren (COC).

[0074] Für die Zwischenschichten und ggf. die Deckschicht C können prinzipiell die gleichen Polymere verwendet werden, wie für die zuvor beschriebene Basisschicht B. Daneben kann diese Deckschicht und ggf. die Zwischenschichten auch andere Materialien enthalten, wobei dann diese Deckschicht und ggf. die Zwischenschichten bevorzugt aus einem Gemisch von Polymeren, einem Copolymeren oder einem Homopolymeren bestehen, welche Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten und Ethylenterephthalat-Einheiten enthalten.

[0075] Die durch Koextrusion auf die Basisschicht B aufgebrachte siegelfähige Deckschicht A ist auf Basis von Polystercopolymeren aufgebaut und besteht im wesentlichen aus Copolyestern, die überwiegend aus Isophthalsäure- und Terephthalsäure-Einheiten und aus Ethylenglykol-Einheiten zusammengesetzt sind. Die restlichen Monomereinheiten stammen aus anderen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen bzw. Dicarbonsäuren, wie sie auch in der Basisschicht vorkommen können. Die bevorzugten Copolyester, die die gewünschten Siegeleigenschaften bereitstellen, sind solche, die aus Ethylenterephthalat- und Ethylenisophthalat-Einheiten und aus Ethylenglykol-Einheiten aufgebaut sind. Der Anteil an Ethylenterephthalat beträgt 40 bis 95 Mol-% und der entsprechende Anteil an Ethylenisophthalat 60 bis 5 Mol-%. Bevorzugt sind Copolyester, bei denen der Anteil an Ethylenterephthalat 50 bis 90 Mol-% und der entsprechende Anteil an Ethylenisophthalat 50 bis 10 Mol-% beträgt und ganz bevorzugt sind Copolyester, bei denen der Anteil an Ethylenterephthalat 60 bis 85 Mol-% und der entsprechende Anteil an Ethylenisophthalat 40 bis 15 Mol-% beträgt. Die Deckschicht A enthält ggf. auch UV-Stabilisatoren und Flammenschutzmittel.

[0076] Die Gesamtdicke der Folie kann innerhalb weiter Grenzen variieren und richtet sich nach dem beabsichtigten Verwendungszweck. Die bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Folie haben Gesamtdicken von 4 bis 500 µm, wobei 8 bis 300 µm, insbesondere 10 bis 300 µm, bevorzugt sind. Die Dicke der gegebenenfalls vorhandenen Zwischenschicht/en beträgt im allgemeinen jeweils unabhängig voneinander 0,5 bis 15 µm, wobei Zwischenschichtdicken von 1 bis 10 µm, insbesondere 1 bis 8 µm, bevorzugt sind. Die angegebenen Werte beziehen sich jeweils auf eine

Zwischenschicht. Die Dicke der Deckschichten wird unabhängig von den anderen Schichten gewählt und liegt bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 10 µm, insbesondere 0,2 bis 5 µm, vorzugsweise 0,3 bis 2 µm, wobei beidseitig aufgebrachte Deckschichten bezüglich Dicke und Zusammensetzung gleich oder verschieden sein können. Die Dicke der Basisschicht B ergibt sich entsprechend aus der Differenz von Gesamtdicke der Folie und der Dicke der aufgebrachten Deck- und

5 Zwischenschicht/en und kann daher analog der Gesamtdicke innerhalb weiter Grenzen variieren.

[0077] Die Basisschicht B und die anderen Schichten können zusätzlich übliche Additive, wie Stabilisatoren, Antiblockmittel und andere Füller, enthalten. Sie werden zweckmäßig dem Polymer bzw. der Polymermischung bereits vor dem Aufschmelzen zugesetzt. Als Stabilisatoren werden beispielsweise Phosphorverbindungen, wie Phosphorsäure oder Phosphorsäureester, eingesetzt.

10 [0078] Typische Antiblockmittel (in diesem Zusammenhang auch als Pigmente bezeichnet) sind anorganische und/oder organische Partikel, beispielsweise Calciumcarbonat, amorphe Kieselsäure, SiO<sub>2</sub> in kolloidaler und in kettenartiger Form, Talk, Magnesiumcarbonat, Bariumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Lithiumphosphat, Calciumphosphat, Magnesiumphosphat, Aluminiumoxid, Lithiumfluorid, Calcium-, Barium-, Zink- oder Mangan-Salze der eingesetzten Dicarbonsäuren, RuB, Titandioxid, Kaolin oder vernetzte Polymerpartikel, z. B. Polystyrol- oder Acrylat-Partikel.

15 [0079] Als Additive können auch Mischungen von zwei und mehreren verschiedenen Antiblockmitteln oder Mischungen von Antiblockmitteln gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Partikelgröße gewählt werden. Die Partikeln können den Polymeren der einzelnen Schichten der Folie in den jeweils vorteilhaften Konzentrationen, z. B. als glykolische Dispersion während der Polykondensation oder über Masterbatche bei der Extrusion zugegeben werden. Als besonders geeignet haben sich Pigmentkonzentrationen von 0 bis 25 Gew.-% erwiesen (bezogen auf das Gewicht der jeweiligen Schicht). Eine detaillierte Beschreibung der Antiblockmittel findet sich beispielsweise in der EP-A-0 602 964.

20 [0080] Zu Verbesserung des Weißgrades der Folie kann die Basisschicht B oder die anderen zusätzlichen Schichten eine weitere Pigmentierung enthalten. Hierbei hat es sich als besonders günstig erwiesen, als zusätzliche Additive Bariumsulfat in einer Korngröße im Bereich von 0,3 bis 0,8 µm, vorzugsweise von 0,4 bis 0,7 µm oder Titandioxid in einer Korngröße von 0,05 bis 0,3 µm, gemessen jeweils nach der Sedigraphmethode, auszuwählen. Die Folie erhält hierdurch ein brillantes, weißes Aussehen. Die Menge an Bariumsulfat liegt im Bereich von 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 20 Gew.-%, und ganz bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-%.

25 [0081] Die Deckschichten können prinzipiell die erfundungsgemäßen oben angegebenen Additivkonzentrationen enthalten. Als besonders günstig haben sich aber die folgenden Ausführungsformen erwiesen:  
Die niedrigste Siegelanspringtemperatur und die höchste Siegelnahfestigkeit wird erreicht, wenn für die siegelfähige 30 Deckschicht A die oben näher beschriebenen Copolymeren verwendet werden. Die besten Siegeleigenschaften der Folie erhält man, wenn dem Copolymeren gar keine weiteren Additive, insbesondere keine anorganischen oder organischen Füllstoffe zugegeben werden. Für diesen Fall erhält man bei vorgegebenem Copolyester die niedrigste Siegelanspringtemperatur und die höchsten Siegelnahfestigkeiten. Allerdings ist in diesem Fall das Handling der Folie nicht optimal, da die Oberfläche der siegelfähigen Deckschicht A zum Verblocken neigt.

35 [0082] Als besonders günstig hat es sich daher erwiesen, wenn zur Verbesserung des Handlings der Folie und der Verarbeitbarkeit die siegelfähige Deckschicht A modifiziert wird. Dies geschieht bevorzugt mit Hilfe von geeigneten Antiblockmitteln einer ausgewählten Größe, die der Siegelschicht in einer bestimmten Menge zugegeben werden und zwar derart, dass einerseits das Verblocken minimiert und andererseits die Siegeleigenschaften nur unmerklich verschlechtert werden. Diese gewünschte Eigenschaftskombination lässt sich erreichen, wenn die Topographie der siegelfähigen Deckschicht A bevorzugt durch den folgenden Satz von Parametern gekennzeichnet ist:

- Die Rauigkeit der siegelfähigen Deckschicht, ausgedrückt durch den R<sub>a</sub>-Wert, sollte kleiner als 100 nm und bevorzugt ≤ 80 nm sein. Im anderen Fall werden die Siegeleigenschaften im Sinne der vorliegenden Erfindung negativ beeinflusst.
- 45 – Der Messwert der Oberflächengasströmungszeit sollte bevorzugt im Bereich von 50 bis 4000 s liegen. Bei Werten unterhalb von 50 s werden die Siegeleigenschaften im Sinne der vorliegenden Erfindung negativ beeinflusst und bei Werten oberhalb von 4000 s wird das Handling der Folie schlecht.

50 [0083] Als besonders günstig für das Verarbeitungsverhalten hat es sich erwiesen, wenn die Folie zusätzlich eine Deckschicht C aufweist, deren Topographie bevorzugt durch den folgenden Satz von Parametern gekennzeichnet sein soll:

- Der Reibungskoeffizient (COF) dieser Seite gegen sich selbst sollte bevorzugt kleiner als 0,7 und besonders bevorzugt ≤ 0,6 sein. Andernfalls ist das Wickelverhalten und die Weiterverarbeitung der Folie weniger gut.
- 55 – Die Rauigkeit der nicht siegelfähigen Deckschicht, ausgedrückt durch den R<sub>a</sub>-Wert, sollte ≥ 30 nm. Kleinere Werte als 30 nm haben negative Auswirkungen auf das Wickel- und Verarbeitungsverhalten der Folie.
- Der Messwert der Oberflächengasströmungszeit sollte günstig im Bereich unterhalb von 500 s liegen. Bei Werten ab 500 s wird nämlich das Wickel- und das Verarbeitungsverhalten der Folie negativ beeinflusst.

60 [0084] Zur Erzielung dieses besonders günstigen Eigenschaftsprofils der Folie weist die Folie eine Deckschicht C auf, die eine größere Menge an Pigmenten (d. h. höhere Pigmentkonzentration) als die Deckschicht A enthält. Die Pigmentkonzentration in dieser zweiten Deckschicht C liegt zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorteilhaft zwischen 0,12 und 8 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,15 und 6 Gew.-%. Die andere, der Deckschicht C gegenüberliegende, siegelfähige Deckschicht A ist dagegen mit einer geringeren Menge an inerten Pigmenten gefüllt. Die Konzentration der inerten Partikeln innerhalb der Schicht A liegt günstig zwischen 0,01 und 0,3 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,015 und 0,2 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,02 und 0,1 Gew.-%.

65 [0085] Der UV-Stabilisator ist günstigerweise in den Deckschichten enthalten. Bei Bedarf kann zusätzlich auch die Basisschicht B mit UV-Stabilisator ausgerüstet sein.

[0086] Das Flammeschutzmittel ist vorzugsweise in der Basisschicht B enthalten. Jedoch können bei Bedarf auch die

- Deckschichten mit Flammenschutzmittel ausgerüstet sein.
- [0087] Bewitterungstests [redacted] ergeben, dass die erfundungsgemäßen schwer entflammbar, weißen, siegelfähigen, UV-stabilisierten Folien selbst nach 5 bis 7 Jahren (aus den im einzelnen durchgeführten Bewitterungstests hochgerechnet) Außenanwendung im allgemeinen keine erhöhte Vergilbung, keine Versprödung, keinen Glänzverlust der Oberfläche, keine Rissbildung an der Oberfläche und keine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften aufweisen. 5
- [0088] Bei der Herstellung der Folie wurde festgestellt, dass sich die schwer entflammbare, UV-stabilisierte Folie hervorragend in Längs- und in Querrichtung ohne Abrisse orientieren lässt. Weiter wurden keinerlei Ausgasungen im Produktionsprozess gefunden, die sich auf die Anwesenheit von UV-Stabilisator oder Flammeschutzmittel zurückführen ließen, was erfahrungswesentlich ist, da die meisten herkömmlichen UV-Stabilisatoren und Flammeschutzmittel bei Extrusionstemperaturen von über 260°C außerordentlich störende, unangenehme Ausgasungen zeigen, die auf die Zersetzung dieser Verbindungen unter den Verarbeitungsbedingungen zurückzuführen sind, und damit untauglich sind. 10
- [0089] Überraschend erfüllen schon erfundungsgemäße Folien im Dickenbereich von 5 bis 300 µm die Baustoffklasse B1 nach DIN 4102 Teil 1 und den UL-Test 94.
- [0090] Bei der Herstellung der weißen, schwer entflammabaren, UV-stabilen Folie wurde weiter festgestellt, dass sich das Flammeschutzmittel mittels Masterbatch-Technologie, einer geeigneten Vortrocknung bzw. Vorkristallisation des Flammeschutzmasterbatches ohne Verklebungen im Trockner einarbeiten lässt, so dass eine wirtschaftliche Folienproduktion möglich ist. 15
- [0091] Mehr als überraschend war, dass durch geringe Zugabe eines Hydrolysestabilisators im Flammeschutz-Masterbatch die Einarbeitung nochmals erleichtert wird, so dass ohne Probleme die Durchsätze und damit die Produktionsgeschwindigkeiten erhöht werden können. In einer sehr speziellen Ausführungsform enthält die Folie noch in den Schichten, die mit Flammeschutzmittel ausgerüstet sind, geringe Mengen eines Hydrolysestabilisators. 20
- [0092] Messungen ergaben, dass die erfundungsgemäße Folie bei Temperaturbelastungen von 100°C über einen längeren Zeitraum nicht versprödet, was mehr als überraschend ist. Dieses Resultat ist auf die synergistische Wirkung von geeigneter Vorkristallisation, Vortrocknung, Masterbatch-Technologie und Ausrüstung mit UV-Stabilisator zurückzuführen. 25
- [0093] Ferner ist die erfundungsgemäße Folie ohne Umweltbelastung und ohne Verlust der mechanischen Eigenschaften problemlos recycelbar, wodurch sie sich beispielsweise für die Verwendung als kurzlebige Werbeschilder für den Messebau und andere Werbeartikel, wo Brandschutz gewünscht wird, bestens eignet.
- [0094] Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfundungsgemäßen Polyesterfolie nach dem an sich bekannten Extrusions- oder Koextrusionsverfahren. 30
- [0095] Günstigerweise wird dabei das Flammeschutzmittel, ggf. mit dem Hydrolysestabilisator, über die Masterbatch-Technologie zugegeben. Das Flammeschutzmittel wird in einem Trägermaterial voll dispergiert. Als Trägermaterial kommen der Polyesterrohstoff selbst, wie z. B. das Polyethylenterephthalat oder auch andere Polymere, die mit dem Polyesterrohstoff verträglich sind, in Frage. 35
- [0096] Erfundungsgemäß kann der UV-Stabilisator bereits beim Polyesterrohstoffhersteller zugegeben oder bei der Folienherstellung in den Extruder zudosiert werden.
- [0097] Besonders bevorzugt ist die Zugabe des UV-Stabilisators über die Masterbatch-Technologie. Der UV-Stabilisator wird in einem festen Trägermaterial voll dispergiert. Als Trägermaterialien kommen gewisse Harze, der Polyesterrohstoff selbst, wie z. B. das Polyethylenterephthalat oder auch andere Polymere, die mit dem Polyesterrohstoff ausreichend verträglich sind, in Frage. 40
- [0098] Wichtig bei der Masterbatch-Technologie ist, dass die Korngröße und das Schüttgewicht des Masterbatches ähnlich der Korngröße und dem Schüttgewicht des Polyesterrohstoffs ist, so dass eine homogene Verteilung und damit eine homogene UV-Stabilisierung erfolgen kann.
- [0099] Besonders bevorzugt ist hierbei ein Verfahren, bei dem der Rohstoff bzw. das Masterbatch, welches das Flammeschutzmittel und gegebenenfalls den Hydrolysestabilisator enthält, vorkristallisiert bzw. vorgetrocknet wird. Diese Vortrocknung beinhaltet ein graduelles Erhitzen des Masterbatches unter reduziertem Druck im Bereich von 20 bis 80 mbar, vorzugsweise von 30 bis 60 mbar, insbesondere von 40 bis 50 mbar, und unter Röhren und gegebenenfalls ein Nachtrocknen bei konstanter, erhöhter Temperatur ebenfalls unter reduziertem Druck. Das Masterbatch wird vorzugsweise bei Raumtemperatur aus einem Dosierbehälter in der gewünschten Abmischung zusammen mit den Polymeren der Basis- und/oder Deckschichten und ggf. anderen Rohstoffkomponenten chargeweise in einem Vakuumtrockner, der im Laufe der Trocken- bzw. Verweilzeit ein Temperaturspektrum von 10 bis 160°C, vorzugsweise 20 bis 150°C, insbesondere 30 bis 130°C, durchläuft, gefüllt. Während der ca. 6-stündigen, vorzugsweise 5-stündigen, insbesondere 4-stündigen Verweilzeit wird die Rohstoffmischung mit 10 bis 70 Upm, vorzugsweise 15 bis 65 Upm, insbesondere 20 bis 60 Upm gerührt. Das so vorkristallisierte bzw. vorgetrocknete Rohstoffgemisch wird in einem nachgeschalteten ebenfalls evakuerten Behälter bei Temperaturen im Bereich von 90 bis 180°C, vorzugsweise von 100 bis 170°C, insbesondere von 110 bis 160°C über eine Zeidauer von 2 bis 8 Stunden, vorzugsweise von 3 bis 7 Stunden, insbesondere von 4 bis 6 Stunden, nachgetrocknet. 50
- [0100] Im Rahmen des Herstellungsverfahrens wird so vorgegangen, dass die den einzelnen Schichten der Folie entsprechenden Schmelzen durch eine Flachdüse koextrudiert werden, die so erhaltene Folie zur Verfestigung auf einer oder mehreren Walze/n abgezogen wird, die Folie anschließend biaxial gestreckt (orientiert), die biaxial gestreckte Folie thermofixiert und gegebenenfalls an einer zur Behandlung vorgeschenen Oberflächenschicht corona- oder flammbehandelt und dann aufgewickelt wird. 60
- [0101] Die biaxiale Streckung wird im allgemeinen sequentiell durchgeführt. Dabei wird vorzugsweise erst in Längsrichtung (d. h. in Maschinenrichtung, = MD-Richtung) und anschließend in Querrichtung (d. h. senkrecht zur Maschinenrichtung, = TD-Richtung) gestreckt. Gegebenenfalls kann nach der Querstreckung noch eine weitere Längsstreckung erfolgen. Das Strecken führt zu einer räumlichen Orientierung der Molekülketten des Polyesters. Das Strecken in Längsrichtung erfolgt bevorzugt mit Hilfe mehrerer entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis mit unterschiedlichen Winkelgeschwindigkeiten rotierender Walzen. Zum Querstrecken benutzt man allgemein einen entsprechenden Klup-

penrahmen.

[0102] Die Temperatur, bei der die Streckung durchgeführt wird, kann in einem relativ großen Fenster variieren und richtet sich nach den gewünschten Eigenschaften der Folie. Im allgemeinen wird die Längsstreckung bei 80 bis 130°C und die Querstreckung bei 90 bis 150°C durchgeführt. Das Längsstreckverhältnis liegt allgemein im Bereich von 2,5 : 1 bis 6 : 1, bevorzugt von 3 : 1 bis 5,5 : 1. Das Querstreckverhältnis liegt allgemein im Bereich von 3,0 : 1 bis 5,0 : 1, bevorzugt von 3,5 : 1 bis 4,5 : 1.

[0103] Die Streckung kann auch in einem Simultanstreckrahmen (Simultanstreckung) erfolgen, wobei die Anzahl der Streckschritte und die Abfolge (längs/quer) nicht von entscheidender Bedeutung für das Eigenschaftsbild der Folie ist. Günstig sind jedoch hier Strecktemperaturen 125°C und besonders günstig 115°C. Die Streckverhältnisse entsprechen denen im herkömmlichen sequenziellen Prozess.

[0104] Bei der nachfolgenden Thermo fixierung wird die Folie über einen Zeitraum von etwa 0,1 bis 10 s bei einer Temperatur von 150 bis 250°C gehalten. Anschließend wird die Folie in üblicher Weise aufgewickelt.

[0105] Zur Einstellung weiterer gewünschter Eigenschaften kann die Folie chemisch behandelt werden oder auch corona- bzw. flammbehandelt sein. Die Behandlungssintensität ist so einzustellen, dass die Oberflächenspannung der Folie im allgemeinen über 45 mN/m liegt.

[0106] Ebenso kann die Folie zur Einstellung weiterer Eigenschaften beschichtet werden. Typische Beschichtungen sind haftvermittelnde, antistatisch, schlupfverbessernd oder dehäsig wirkende Schichten. Es bietet sich an, diese zusätzlichen Schichten nach der Technik des so genannten "in-line coating" mittels wässriger Dispersionen nach der Längsstreckung und vor der Querstreckung auf die Folie aufzubringen.

[0107] Der besondere Vorteil der erfindungsgemäßen Folie drückt sich durch einen hohen Weißgrad, die hervorragende Siegelfähigkeit bei gleichzeitiger UV-Stabilität, Flammfestigkeit und Thermobeständigkeit aus. Der Weißgrad der Folie beträgt mehr als 70%, bevorzugt mehr als 75% und besonders bevorzugt mehr als 80%. Die Opazität der erfindungsgemäßen Folie beträgt mehr als 55%, bevorzugt mehr als 60% und besonders bevorzugt mehr als 65%.

[0108] Besonders hervorzuheben ist aber der wirtschaftlich bedeutende und besonders überraschende Vorteil, dass nämlich bei der Herstellung der Folie immanent anfallendes Verschnittmaterial als Regenerat in einer Menge im Bereich von 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie, wieder für die Folienherstellung verwendet werden kann, ohne dass dabei die physikalischen Eigenschaften der so hergestellten Folie nennenswert negativ beeinflusst werden. Insbesondere wird durch das Regenerat (im Wesentlichen aus Polyesterrohstoff und COC bestehend) die Folie nicht undefiniert in der Farbe verändert, was bei den Folien nach dem Stand der Technik stets der Fall ist.

[0109] Die Folie eignet sich auf Grund ihres sehr guten Handlings und auf Grund ihrer sehr guten Verarbeitungseigenschaften insbesondere für die Verarbeitung auf schnelllaufenden Maschinen. Die Folie eignet sich hervorragend zur Verpackung von licht- und/oder luftempfindlichen Nahrungs- und Genussmitteln. Daneben ist sie auch hervorragend für den Einsatz im industriellen Bereich, z. B. bei der Herstellung von Prägefölien oder als Etikettenfolie, geeignet. Daneben ist die Folie natürlich besonders geeignet für Bildaufzeichnungspapiere, Druckbögen, magnetische Aufzeichnungskarten und für Anwendungen im Außenbereich, um nur einige mögliche Anwendungen zu nennen.

[0110] Darüber hinaus eignet sich die Folie auf Grund ihrer hervorragender Eigenschaftskombinationen für eine Vielzahl verschiedener Anwendungen, beispielsweise für Innenraumverkleidungen, für Messebau und Messeartikel, als Displays, für Schilder, für Schutzverglasungen von Maschinen und Fahrzeugen, im Beleuchtungssektor, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel und als Kaschiermedium.

[0111] Auf Grund der guten UV-Stabilität eignet sich die erfindungsgemäße, weiße Folie weiterhin für Außenanwendungen, wie z. B. für Gewächshäuser, Überdachungen, Außenverkleidungen, Abdeckungen von Materialien, wie z. B. Stahlblechen, Anwendungen im Bausektor und Lichtwerbeprofile, Schattenmatten oder Elektroanwendungen.

[0112] Die nachstehende Tabelle (Tabelle 1) fasst die wichtigsten erfindungsgemäßen Folieneigenschaften noch einmal zusammen.

45

50

55

60

65

Tabelle 1: Eigenschaften; erfindungsgemäßer Bereich

	Erfindungsgemäßer Bereich	bevorzugt	besonders bevorzugt	Einheit	Messmethode
<b>Decksschicht A</b>					
Siegelanspringtemperatur	< 200	< 180	< 160	°C	intern
Siegelhaftfestigkeit	> 0,8	> 1	> 1,2	N/15 mm	intern
Mittlere Rauigkeit $R_a$	< 100	< 80	< 60	nm	DIN 4768, Cut-off von 0,25 mm
Messwert für die Oberflächengasströmungszeit Glanz, 20 °	50-4000	200-3500	500-3000	sec	intern
	> 50	> 70	> 90		DIN 67 530
<b>Decksschicht C bzw Basischicht B wenn Außenschicht</b>					
COF	< 0,7	< 0,6	< 0,50		DIN 53 375
Mittlere Rauigkeit $R_a$	> 30	> 40	> 50	nm	DIN 4768, Cut-off von 0,25 mm
Messwert für die Oberflächengasströmungszeit	< 500	< 400	< 300	sec	intern
<b>weitere Folieneigenschaften</b>					
Weißgrad	> 70	> 75	> 80	%	Berger DIN 53 146
Opazität	> 55	> 60	> 65	%	
Menge an Flammenschutzmittel in der Basischicht B und/oder den Zwischenschichten und/oder den Decksschichten	0,5-30,0	0,7-25,0	1,0-20,0	%	
Brandtest	B1 und B2				DIN 4102 UL Test 94
Menge an UV-Stabilisator in der Basis- und/oder der Zwischenschicht und/oder Decksschicht	0,1 - 5	0,3 - 4	0,5 - 3	%	

[0113] Zur Charakterisierung der Rohstoffe und der Folien wurden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die folgende Messmethoden benutzt:

SV-Wert (standard viscosity)

[0114] Die Standardviskosität SV (DCE) wird, angelehnt an DIN 53 726, in Dichloressigsäure gemessen. Die intrinsische Viskosität (IV) berechnet sich wie folgt aus der Standardviskosität

$$IV \text{ (DCE)} = 6,67 \cdot 10^{-4} \text{ SV (DCE)} + 0,118$$

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

60

65

## Reibung (COF)

[0115] Die Reibung wurde nach DIN 53 375 bestimmt. Die Gleitreibungszahl wurde 14 Tage nach der Produktion gemessen.

5

## Oberflächenspannung

[0116] Die Oberflächenspannung wurde mittels der sogenannten Tintenmethode (DIN 53 364) bestimmt.

10

## Rauigkeit

[0117] Die Rauigkeit  $R_a$  der Folie wurde nach DIN 4768 bei einem Cut-off von 0,25 mm bestimmt.

15

## Weißgrad und Opazität

[0118] Die Bestimmung des Weißgrades und der Opazität erfolgt mit Hilfe des elektrischen Remissionsphotometers "ELREPHO" der Firma Zeiss, Oberkochem (DE), Normlichtart C, 2° Normalbeobachter. Die Opazität wird nach DIN 53 146 bestimmt. Der Weißgrad wird als  $WG = RY + 3RZ - 3RX$  definiert.

[0119] WG = Weißgrad, RY, RZ, RX = entsprechende Reflexionsfaktoren bei Einsatz des Y-, Z- und X-Farbmessfilters.  
20 Als Weißstandard wird ein Pressling aus Bariumsulfat (DIN 5033, Teil 9) verwendet. Eine ausführliche Beschreibung ist z. B. in Hansl Loos "Farbmessung", Verlag Beruf und Schule, Itzehoe (1989), beschrieben.

## Lichtdurchlässigkeit

25

[0120] Die Lichtdurchlässigkeit wird in Anlehnung an ASTM-D 1033-77 gemessen.

## Glanz

[0121] Der Glanz wurde nach DIN 67 530 bei einem Messwinkel von 60° bestimmt. Gemessen wurde der Reflektowert als optische Kenngröße für die Oberfläche einer Folie. Ein Lichtstrahl trifft unter dem eingestellten Einstrahlwinkel auf die ebene Prüffläche und wird von dieser reflektiert bzw. gestreut. Die auf den photoelektronischen Empfänger auffallenden Lichtstrahlen werden als proportionale elektrische Größe angezeigt. Der Messwert ist dimensionslos und muß mit dem Einstrahlwinkel angegeben werden.

35

Glasübergangstemperatur  $T_g$ 

[0122] Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  wurde anhand von Folienproben mit Hilfe der DSC (Differential Scanning Calorimetry) bestimmt (DIN 73 765). Verwendet wurde ein DSC 1090 der Fa. DuPont. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 20 K/min und die Einwaage ca. 12 mg. Im ersten Aufheizvorgang wurde der Glasübergang ermittelt. Die Proben zeigten vielfach eine Enthalpierelaxation (ein Peak) zu Beginn des stufenförmigen Glasübergangs. Als  $T_g$  wurde die Temperatur genommen, bei der die stufenförmige Veränderung der Wärmekapazität – unabhängig von der peakförmigen Enthalpierelaxation – ihre halbe Höhe im ersten Aufheizvorgang erreichte. In allen Fällen wurde nur eine einzige Glasübergangsstufe im Thermogramm beim ersten Aufheizen beobachtet.

45

## Siegelanspringtemperatur (Mindestsiegeltemperatur)

[0123] Mit dem Siegelgerät HSG/ET der Firma Brugger werden heißgesiegelte Proben (Siegelnah 20 mm × 100 mm) hergestellt, wobei die Folie bei unterschiedlichen Temperaturen mit Hilfe zweier beheizter Siegelbacken bei einem Siegeldruck von 2 bar und einer Siegeldauer von 0,5 s gesiegelt wird. Aus den gesiegelten Proben wurden Prüfstreifen von 15 mm Breite geschnitten. Die T-Siegelnahfestigkeit wurde wie bei der Bestimmung der Siegelnahfestigkeit gemessen. Die Siegelanspringtemperatur ist die Temperatur, bei der eine Siegelnahfestigkeit von mindestens 0,5 N/15 mm erreicht wird.

## Siegelnahfestigkeit

55

[0124] Zur Bestimmung der Siegelnahfestigkeit wurden zwei 15 mm breite Folienstreifen übereinandergelegt und bei 130°C, einer Siegelzeit von 0,5 s und einem Siegeldruck von 2 bar (Gerät: Brugger Typ NDS, einseitig beheizte Siegelbacke) versiegelt. Die Siegelnahfestigkeit wurde nach der T-Peel-Methode bestimmt.

60

## Oberflächengasströmungszeit

[0125] Das Prinzip des Messverfahrens basiert auf der Luftströmung zwischen einer Folienseite und einer glatten Silizium-Wafer-Platte. Die Luft strömt von der Umgebung in einen evakuierten Raum, wobei die Grenzfläche zwischen Folie und Silizium-Wafer-Platte als Strömungswiderstand dient.

[0126] Eine runde Folienprobe wird auf einer Silizium-Wafer-Platte, in deren Mitte eine Bohrung die Verbindung zu dem Rezipienten gewährleistet, gelegt. Der Rezipient wird auf einen Druck kleiner 0,1 mbar evakuiert. Bestimmt wird die Zeit in Sekunden, die die Luft benötigt, um in dem Rezipienten einen Druckanstieg von 56 mbar zu bewirken.

## Messbedingungen

Messfläche: 45,1 cm<sup>2</sup>  
 Anpressgewicht: 1276 g  
 Lufttemperatur: 23°C  
 Luftfeuchte: 50% relative Feuchte  
 Gassammelvolumen: 1,2 cm<sup>3</sup>  
 Druckintervall: 56 mbar

5

## Bewitterung (beidseitig), UV-Stabilität:

10

[0127] Die UV-Stabilität wird nach der Testspezifikation ISO 4892 wie folgt geprüft  
 Testgerät: Atlas Ci 65 Weather Ometer  
 Testbedingungen: ISO 4892, d. h. künstliche Bewitterung  
 Bestrahlungszeit: 1000 Stunden (pro Seite)  
 Bestrahlung: 0,5 W/m<sup>2</sup>, 340 nm  
 Temperatur: 63°C  
 Relative Luftfeuchte: 50%  
 Xenonlampe: innerer und äußerer Filter aus Borosilikat  
 Bestrahlungszyklen: 102 Minuten UV-Licht, dann 18 Minuten UV-Licht mit Wasserbesprühung der Proben dann wieder 102 Minuten UV-Licht usw.

15

20

## Brandverhalten

[0128] Das Brandverhalten wird nach DIN 4102 Teil 2 Brandstoffklasse B2 und nach DIN 4102 Teil 1 Brandstoffklasse B1 sowie nach dem UL Test 94 ermittelt.

25

## Beispiel 1

[0129] Nach der Koextrusions-Technologie wurde eine 23 µm dicke mehrschichtige Folie mit der Schichtreihenfolge A-B hergestellt, wobei B die Basisschicht und A die Deckschicht darstellte. Die Basisschicht B war 21,5 µm dick und die Deckschicht 1,5 µm.

30

[0130] Chips aus Polyethylenterephthalat (hergestellt über das Umesterungsverfahren mit Mn als Umesterungskatalysator, Mn-Konzentration: 100 ppm) wurden bei 150°C auf eine Restfeuchte von unterhalb 100 ppm getrocknet und dem Extruder für die Basisschicht B zugeführt. Daneben wurden Chips aus Cycloolefincopolymeren (COC) der Fa. Ticona: ©Topas 6015 (COC bestehend aus 2-Norbornen und Ethylen, siehe auch W. Hatke: Folien aus COC, Kunststoffe 87 (1997) 1, S. 58–62) mit einer Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub> von 160°C ebenfalls dem Extruder für die Basisschicht B zugeführt. Der mengenmäßige Anteil des Cycloolefincopolymeren (COC) an der Basisschicht B betrug 10 Gew.-%. Außerdem wurde 1,0 Gew.-% des UV-Stabilisators 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxyphenol (©Tinuvin 1577 der Firma Ciba-Geigy, Basel, Schweiz) über Masterbatch-Technologie (5 Gew.-% Masterbatch 2) zugegeben.

35

[0131] Tinuvin 1577 hat einen Schmelzpunkt von 149°C und ist bis ca. 330°C thermisch stabil. Außerdem enthielt die Basisschicht B 4 Gew.-% Dimethyl-Methylphosphonat (©Amgard P 1045 der Fa. Albright & Wilson) als Flammeschutzmittel, welches über Masterbatch-Technologie (Masterbatch 3) zudosiert wurde.

40

[0132] Der Deckschicht A wurden 82 Gew.-% Chips eines linearen Polyesters zugeführt, der aus einem amorphen Copolyester mit 73 Mol.-% Ethyleneterephthalat und 27 Mol.-% Ethylenisophthalat bestand (hergestellt über das Umesterungsverfahren mit Mn als Umesterungskatalysator, Mn-Konzentration: 100 ppm). Der Copolyester wurde bei einer Temperatur von 100°C auf eine Restfeuchte von unterhalb 200 ppm getrocknet und dem Extruder für die siegelfähige Deckschicht A zugeführt. Außerdem wurden dem Extruder 3 Gew.-% Chips eines Masterbatches 1 zugeführt, das neben Polyester 10 000 ppm Siliciumdioxid (©Syllobloc, Grace, Deutschland) und 12500 ppm Siliciumdioxid (©Aerosil, pyrogenes SiO<sub>2</sub> der Fa. Degussa) enthielt. Weiterhin wurden 5 Gew.-% eines Masterbatches 2, das neben Polyester 20 Gew.-% ©Tinuvin 1577 (Ciba Geigy, Schweiz) enthielt und 10 Gew.-% Masterbatch 3 mit 20 Gew.-% Dimethyl-Methylphosphonat (©Amgard P 1045 der Fa. Albright & Wilson) zugegeben. Auch diese Chips wurden bei einer Temperatur von 100°C auf eine Restfeuchte von unterhalb 200 ppm getrocknet.

45

[0133] Es wurde durch Koextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung eine weiße, opake zweischichtige Folie mit einer Gesamtdicke von 23 µm hergestellt.

50

[0134] Basisschicht B, Mischung aus:  
 65,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat-Homopolymer (RT49, Kosa, Deutschland)

55

10,0 Gew.-% Cycloolefincopolymeren (COC) der Fa. Ticona, ©Topas 6015  
 5,0 Gew.-% Masterbatch 2, das neben RT49 (Kosa, Deutschland) 20 Gew.-% Tinuvin 1577 (Ciba Geigy, Schweiz) enthielt

60

20,0 Gew.-% Masterbatch 3 mit 20 Gew.-% Dimethyl-Methylphosphonat (©Amgard P 1045 der Fa. Albright & Wilson).

[0135] Die Herstellungsbedingungen in den einzelnen Verfahrensschritten waren:

## Extrusion

65

Temperaturen der Basis- und der Deckschicht: 280°C  
 Temperatur der Abzugswalze: 30°C

## Längsstreckung

Temperatur: 80–125°C  
Längsstreckverhältnis: 4,2

5

## Querstreckung

Temperatur: 80–135°C  
Querstreckverhältnis: 4,0

10

## Fixierung

Temperatur: 230°C  
Dauer: 3 s

- 15 [0136] Diese vorstehenden Verfahrensparameter gelten für alle Beispiele (ohne Vergleichsbeispiele).  
[0137] Die Folie hatte die geforderten guten Eigenschaften und zeigte das gewünschte Handling und das gewünschte Verarbeitungsverhalten. Die erzielten Eigenschaften derart hergestellter Folien sind in der Tabelle 2 und 3 dargestellt.

## Beispiel 2

- 20 [0138] Im Vergleich zu Beispiel 1 wurde jetzt in die Basisschicht B 50 Gew.-% Regenerat zugegeben. Die Menge an COC in der damit hergestellten Folie betrug wiederum 10 Gew.-%. Die Verfahrensparameter wurden im Vergleich zu Beispiel 1 nicht geändert. Die Deckschicht A blieb unverändert. Es wurde die Gelbverfärbung der Folie visuell beobachtet. Anhand der Tabelle 2 und 3 sieht man, dass kaum eine Gelbverfärbung der Folie sichtbar geworden ist.  
25 [0139] Basisschicht B, Mischung aus:  
32,35 Gew.-% Polyethylenterephthalat-Homopolymer mit einem SV-Wert von 800  
2,5 Gew.-% Masterbatch 2  
50,0 Gew.-% Regenerat (Polymeranteil: 90,3 Gew.-% Polyester inklusive Isophthalat + 9,7 Gew.-% Topas 6015)  
5,15 Gew.-% Cycloolefinco polymeren (COC) der Fa. Ticona, Topas 6015  
30 10,0 Gew.-% Masterbatch 3 mit 20 Gew.-% Dimethyl-Methylphosphonat (Amgard P 1045 der Fa. Albright & Wilson)

## Beispiel 3

- 35 [0140] Die Basisschicht B wurde aufgebaut wie in Beispiel 1 war aber nur 20 µm dick. Die siegelfähige Deckschicht A entsprach in Dicke und Zusammensetzung Beispiel 1. Zusätzlich wurde eine dritte 1,5 µm dicke Schicht C mit koextrudiert (Trocknung wie Schicht A). Diese Schicht enthielt:  
73 Gew.-% Polyethylenterephthalat-Homopolymer mit einem SV-Wert von 800  
5 Gew.-% Masterbatch 2  
40 12 Gew.-% Masterbatch aus Polyester und 10 000 ppm Siliciumdioxid (Sylobloc, Grace, Deutschland) und 12 500 ppm Siliciumdioxid (Aerosil, pyrogenes SiO<sub>2</sub> der Fa. Degussa)  
10 Gew.-% Masterbatch 3 mit 20 Gew.-% Dimethyl-Methylphosphonat (Amgard P 1045 der Fa. Albright & Wilson)  
[0141] Die sonstigen Prozessbedingungen entsprachen Beispiel 1.  
[0142] Die Folie wies die gleichen guten Eigenschaften hinsichtlich Weißgrad und Siegelfähigkeit auf wie Beispiel 1 und 2. Zeigte aber ein besseres Verarbeitungsverhalten. Die erzielten Eigenschaften derart hergestellter Folien sind in der Tabelle 2 und 3 dargestellt.

## Beispiel 4

- 50 [0143] Wie Beispiel 3, aber der Basisschicht B wurden 50 Gew.-% eigenes Regenerat dazugegeben. Die Menge an COC in der Folie betrug wiederum 10 Gew.-%. Die Verfahrensparameter wurden im Vergleich zu Beispiel 1 nicht geändert. Es wurde die Gelbverfärbung der Folie visuell beobachtet. Anhand der Tabelle 2 und 3 sieht man, dass kaum eine Gelbverfärbung der Folie sichtbar geworden ist.

## Beispiel 5

- 55 [0144] Die Zusammensetzung von Deckschicht A und Deckschicht C entsprach der Folie nach Beispiel 3. Die Schichtdicke der siegelfähigen Deckschicht A betrug jetzt 2,5 µm und die der pigmentierten Deckschicht C 2 µm. Die Folie war insgesamt 45 µm dick und die Menge an COC in der Basisschicht B betrug 9 Gew.-%. Die Basisschicht B enthielt jetzt aber im Gegensatz zu Beispiel 1 nur 2 Gew.-% von Masterbatch 2. Die Verfahrensparameter wurden wie in Beispiel 1 gewählt.  
[0145] Die erzielten Eigenschaften derart hergestellter Folien sind in der Tabelle 2 und 3 dargestellt.  
[0146] Die Siegelnhaftfestigkeit war bei guter Verarbeitbarkeit deutlich erhöht und die UV-Stabilität war weiterhin gegeben (s. u.).

65

## Beispiel 6

- [0147] Wie Beispiel 5 aber mit 50 Gew.-% eigenem Regenerat in der Basisschicht B. Alle sonstigen Parameter wie bei Beispiel 5. Die Eigenschaften der Folie waren gegenüber Beispiel 5 weitgehend unverändert.

# DE 100 30 239 A 1

[0148] Es wurde die Gelbverfärbung der Folie visuell beobachtet. Anhand der Tabelle 3 sieht man, dass kaum eine Gelbverfärbung der Folie sichtbar geworden ist.

## Vergleichsbeispiel 1

[0149] Analog dem Beispiel 1 aus der EP-A 0 300 060 (hier handelte es sich um eine nicht siegelfähige weiße Folie) wurde eine Weißfolie hergestellt. In Abwandlung von diesem Beispiel wurde die Folie zusätzlich mit einer 2 µm dicken siegelfähigen Deckschicht A analog Beispiel 5 ausgestattet. Außerdem wurden in Abänderung des Beispiels in EP-A 0300 060 der Basisschicht 50% eigenes Regenerat und 2,5% Masterbatch 2 zugegeben. Anhand der Tabelle 2 und 3 sieht man, dass eine deutliche Gelbverfärbung der Folie sichtbar geworden ist. Außerdem ist die Rauigkeit der Folie für viele Anwendungen deutlich zu hoch und der Glanz der nicht siegelnden Seite mit 58 (Beispiele 1–6 wiesen auf dieser Seite Glanzwerte zwischen 116 und 172 auf) für viele Anwendungen zu niedrig.

## Vergleichsbeispiel 2

[0150] Analog dem Beispiel 1 aus der EP-A 0 300 060 (hier handelte es sich um eine nicht siegelfähige weiße Folie) wurde eine Weißfolie hergestellt. In Abwandlung von diesem Beispiel wurde die Folie zusätzlich mit einer 2 µm dicken siegelfähigen Deckschicht A analog Beispiel 5 ausgestattet aber ohne die Zugabe von Masterbatch 2 und 3 (diese wurden durch Polyester ersetzt). Außerdem wurden in Abänderung des Beispiels in EP-A 0300 060 der Basisschicht 50% eigenes Regenerat zugegeben. Die Basisschicht enthielt im Gegensatz zu Vergleichsbeispiel 1 kein Masterbatch 2 und 3 (Diese wurden durch Polyester ersetzt). Anhand der Tabelle 2 und 3 sieht man, dass eine deutliche Gelbverfärbung der Folie sichtbar geworden ist. Außerdem ist die Rauigkeit der Folie für viele Anwendungen deutlich zu hoch und der Glanz der nicht siegelnden Seite mit 58 (Beispiele 1–6 wiesen auf dieser Seite Glanzwerte zwischen 116 und 172 auf) für viele Anwendungen zu niedrig. Die Folie war weiterhin nicht UV-stabil und nicht schwer entflammbar.

[0151] Alle nach den Beispielen 1 bis 6 und den Vergleichsbeispielen 1 bis 2 hergestellten Folien wurden je 1000 Stunden Bewitterung pro Seite mit Atlas Ci 65 Weather Ometer ausgesetzt.

[0152] Die nach den erfindungsgemäßen Beispielen 1 bis 6 und Vergleichsbeispiel 1 hergestellten Folien zeigen nach Bewitterung kaum einen Unterschied zu unbewitterten Folien. Die mechanischen Eigenschaften der bewitterten Folien waren im Vergleich zu unbewitterten Folien unverändert.

[0153] Die Folie des Vergleichsbeispiels 2 hingegen zeigte nach 1000 Stunden Bewitterung mit Atlas Cl 65 Weather Ometer an den Oberflächen Risse und Versprödungserscheinungen auf. Ein präzises Eigenschaftsprofil – insbesondere die mechanischen Eigenschaften – konnte daher an dieser Folie nicht mehr gemessen werden. Außerdem zeigte die Folie eine visuell deutlich sichtbare Gelbfärbung.

[0154] Alle nach den Beispielen 1 bis 6 und den Vergleichsbeispielen 1 und 2 hergestellten Folien wurden über eine Zeitspanne von 200 Stunden bei einer Temperatur von 100°C im Umlufttrocknerschrank behandelt. Bei den Folien der Beispiele 1 bis 6 und bei Vergleichsbeispiel 1 sind die mechanischen Eigenschaften unverändert. Die Folien zeigen nicht die geringsten Versprödungserscheinungen. Die Folie nach Vergleichsbeispiel 2 dagegen war nahezu vollständig versprödet.

[0155] Die Folien nach den Beispielen 1 bis 6 und nach Vergleichsbeispiel 1 erfüllen nach DIN 4102 Teil 2/Teil 1 die Baustoffklassen B2 und B1 und sie bestehen den UL-Test 94, die Folie des Vergleichsbeispiels 2 dagegen nicht.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 2

Bei- spiel	Folien- dicke	Folien- aufbau	Schichtdicken μm	Pigmente in den Schichten			mittlerer Pigment-Durch- messer in Schichten μm	Pigment-konzentratio- nen ppm		
				A	B	C		A	B	C
B 1	23	AB	1,5	21,5	-	Sylabloc 44 H Aerosil TT 600	kein	2,5 0,04	300 375	0
B 2	23	AB	1,5	21,5	-	Sylabloc 44 H Aerosil TT 600	etwas über Regen- nerat	2,5 0,04	2,5 0,04	< 100 ppm
B 3	23	ABC	1,5	20	1,5	Sylabloc 44 H Aerosil TT 600	kein	Sylabloc 44 H Aerosil TT 600	2,5 0,04	300 375
B 4	23	ABC	1,5	20	1,5	Sylabloc 44 H Aerosil TT 600	etwas über Rege- nerat	Sylabloc 44 H Aerosil TT 600	2,5 0,04	300 375
B 5	45	ABC	2,5	40,5	2	Sylabloc 44 H Aerosil TT 600	kein	Sylabloc 44 H Aerosil TT 600	2,5 0,04	300 375
B 6	45	ABC	2,5	40,5	2	Sylabloc 44 H Aerosil TT 600	etwas über Rege- nerat	Sylabloc 44 H Aerosil TT 600	2,5 0,04	< 100 ppm

Tabelle 3

Bei- spiel	Dicke der Folie	Schicht- aufbau	Additiv zum Polyesterroh- stoff	UV-Sta- bilität nach ISO 4892	Glastüber- gangstemperatur des Addi- tivs °C	Weiß- grad %	Opazität %	Beurteilung des Gelb- grades der Folie	Siegel- anspring- temperatur (Seite A gegen A) °C	Mittlere Rau- igkeit $R_a$ nm		
										Rei- bung COF C/B Ge- gen C/B	A- Seite	B- Seite
B 1	23	AB	COC+UV-S- tab.+Flamms.	hoch	170	75	74	++	99	2,1	0,52	24
B 2	23	AB	COC+UV-S- tab.+Flamms.	hoch	170	76	74	+	100	2,2	0,50	26
B 3	23	ABC	COC+UV-S- tab.+Flamms.	hoch	170	72	70	++	86	2,0	0,48	25
B 4	23	ABC	COC+UV-S- tab.+Flamms.	hoch	170	74	72	+	92	2,1	0,42	27
B 5	45	ABC	COC+UV-S- tab.+Flamms.	hoch	170	83	76	++	97	3,1	0,42	28
B 6	45	ABC	COC+UV-S- tab.+Flamms.	hoch	170	87	82	+	89	3,1	0,42	23
VB 1	100	AB	Poly-propylen + UV-Stab.+ Flamms.	hoch -10	85	78	-	-	93	2,9	0,44	27
VB 2	100	AB	Poly-propylen	schlecht	-10	88	77	-	97	2,9	0,44	23

## Patentansprüche

1. Weiße, siegelfähige, biaxial orientierte und schwer entflammbarer, koextrudierte Polyesterfolie umfassend mindestens eine Basisschicht B und eine siegelfähige Deckschicht A, beide aus thermoplastischem Polyester, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest die Basisschicht B neben dem thermoplastischen Polyester zusätzlich ein Cycloolefinopolymeres (COC) in einer Menge im Bereich von 2 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht dieser Basisschicht B, enthält, wobei die Glasübergangstemperatur  $T_g$  des COCs im Bereich von 70 bis 270°C liegt, und dass

Zeichenklärung für den Gelbgrad der produzierten Folien:

- ++ : keine Gelbfärbung ist zu erkennen
- + : geringe Gelbfärbung ist zu erkennen
- : deutliche Gelbfärbung ist zu erkennen

# DE 100 30 239 A 1

die Folie zusätzlich mindestens einen UV-Stabilisator als Lichtschutzmittel und zusätzlich mindestens ein Flammeschutzmittel enthält, wobei mindestens das Flammeschutzmittel als Masterbatch dem Polyesterrohstoff bei der Folienherstellung direkt zudosiert wird, vorzugsweise auch der UV-Stabilisator.

5. Weiße, siegelfähige Polyesterfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das COC Polynorbornen, Polydimethyloctahydronaphthalin, Polycyclopenten oder Poly(5-methyl)norbornen enthält.
10. Weiße, siegelfähige Polyesterfolie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das COC eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  im Bereich von 90 bis 250°C aufweist, dass die Menge an UV-Stabilisator im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die mit dem UV-Stabilisator ausgerüstete Schicht, liegt und dass die Menge an Flammeschutzmittel im Bereich zwischen 0,5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der das Flammeschutzmittel enthaltenden Schicht, liegt.
15. Weiße, siegelfähige Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie einen Weißgrad von mehr als 70% aufweist und dass der UV-Stabilisator 2-(4,6-Diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl)-5-(hexyl)oxyphenol und/oder 2,2'-Methylen-bis(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol ist.
20. Weiße, siegelfähige Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie eine Opazität von mehr als 55% aufweist.
25. Weiße, siegelfähige Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das COC eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  im Bereich von 110 bis 220°C aufweist und dass die Folie als Flammeschutzmittel organische Phosphorverbindungen enthält, insbesondere solche organischen Phosphorverbindungen, die in Polyethylenterephthalat löslich sind.
30. Weiße, siegelfähige Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie mindestens 2-schichtig ist und dass die Deckschicht/en frei ist/sind von COC.
35. Weiße, siegelfähige Polyesterfolie nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der COC-haltigen Basisschicht B und der Deckschicht A eine Zwischenschicht angeordnet ist und dass der UV-Stabilisator und/oder das Flammeschutzmittel in der Zwischenschicht enthalten ist/sind.
40. Weiße, siegelfähige Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie einen Weißgrad von mehr als 70% aufweist.
45. Weiße, siegelfähige Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie einen Glanz von mehr als 50 aufweist.
50. Weiße, siegelfähige Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die siegelfähige Deckschicht A auf Basis von Polyester copolymeren aufgebaut ist, die eine Menge von 40 bis 95 Mol-% an Ethylenterephthalat-Einheiten und eine Menge von 5 bis 60 Mol-% an Ethylenisophthalat-Einheiten enthalten, wobei noch andere Monomereinheiten aus anderen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen bzw. Dicarbonsäuren in den Polyester copolymeren enthalten sein können.
55. Weiße, siegelfähige Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die siegelfähige Deckschicht A eine Dicke im Bereich von 0,2 µm bis 5,0 µm besitzt.
60. Verfahren zur Herstellung einer weißen, siegelfähigen Polyesterfolie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymeren bzw. die Polymermischung der einzelnen Schichten in einem Extruder komprimiert und verflüssigt werden, die Schmelzen dann gleichzeitig durch eine Flachdüse (Breitschlitzdüse) gepresst werden, die ausgepresste mehrschichtige Folie auf einer oder mehreren Abzugswalzen abgezogen wird, die so erhaltene Vorfolie anschließend biaxial gestreckt und thermofixiert und gegebenenfalls an einer zur Behandlung vorgesehenen Oberflächenschicht corona- oder flammbehandelt wird.
65. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung der Folie immanent anfallendes Verschnittmaterial als Regenerat in einer Menge im Bereich von 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie, wieder für die Folienherstellung eingesetzt wird.
70. Verwendung einer Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 als Innenraumverkleidung, für Messebau und Messeartikel, als Display, für Schilder, im Beleuchtungssektor, im Laden- und Regalbau, als Werbeartikel, als Kaschiermedium, für Abdeckungen von Materialien, in Außenanwendungen oder in Elektroanwendungen.

50

55

60

65